

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

NATÁLIA FERNANDA SANTOS SILVA

FEIRA DE SANTANA – BA, 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia como
parte dos requisitos para a obtenção do título em
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Keila Machado de Medeiros

NATÁLIA FERNANDA SANTOS SILVA

FEIRA DE SANTANA - BA, 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

Aprovada em: 15/12/2023.

EXAMINADORES:

Prof^a. Dra. Keila Machado de Medeiros

ASS: _____

Documento assinado digitalmente
 KEILA MACHADO DE MEDEIROS
Data: 15/12/2023 19:51:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Djoille Denner Damm

ASS: _____

Documento assinado digitalmente
 DJOILLE DENNER DAMM
Data: 18/12/2023 16:20:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nilmar de Souza

ASS: _____

Documento assinado digitalmente
 NILMAR DE SOUZA
Data: 15/12/2023 21:00:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

NATÁLIA FERNANDA SANTOS SILVA

FEIRA DE SANTANA – BA, 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu foco e determinação para concluir mais esta etapa da minha vida, de concluir o curso de Bacharelado em Engenharia de Materiais.

A minha família e principalmente a meus pais e meu noivo por sempre serem meu ponto de equilíbrio nos momentos mais complicados, meus incentivadores, meus conselheiros e meus apoiadores nas mais diversas necessidades que surgiram nesta caminhada.

Aos meus professores, que sempre se dispuseram a me ajudar no que fosse necessário na conclusão de cada componente curricular e esta etapa não poderia ser concluída sem o direcionamento e ajuda deles.

Agradeço aos meus colegas de curso que sempre de alguma forma estiveram disponíveis para me ajudar até mesmo nas pequenas dúvidas.

A minha orientadora Keila por sempre me incentivar a ultrapassar todos os obstáculos, estar disponível para me ajudar sempre que necessário, além de ser uma boa conselheira nos mais diversos momentos.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta graduação....

Muito Obrigada!!

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

RESUMO

Os processos de separação por membranas tornaram-se uma boa alternativa para serem utilizadas no tratamento de efluentes, sendo uma tecnologia limpa que agrega muitos benefícios como seu alto desempenho, rendimento e baixo custo operacional, fácil operação, necessitando de um curto tempo de parada para a limpeza dos meios filtrantes, entre outros. O objetivo deste trabalho foi produzir membranas híbridas planas microporosas a partir de fios de poliamida 66 descartados pela indústria com adição de percentuais específicos pentóxido de vanádio através do método de inversão de fases, visando analisar suas propriedades, para serem aplicadas no tratamento de efluentes através da retenção por microfiltração de corantes têxteis contido no efluente. As membranas híbridas foram caracterizadas a partir dos testes de capacidade de absorção de água, porosidade, ponto de bolha, raio médio dos poros, ângulo de contato, medidas de fluxo de água e efluente, rendimento (eficiência), e o permeado quanto a condutividade elétrica, pH e turbidez. Foi possível constatar a partir dos resultados, que as membranas de PA66/3% de V_2O_5 e PA66/5% de V_2O_5 apresentaram os melhores resultados em comparação aos resultados da membrana de PA66 pura, apresentando bons fluxos de água, chegando até $56,06 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$, bem como excelentes coeficientes de rejeição alcançando valores de até 99,98%.

Palavras-chave: Membranas Híbridas, Poliamidas, Inversão de Fases, Pentóxido de Vanádio.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

ABSTRACT

Membrane separation processes have become a good alternative for use in effluent treatment, being a clean technology that adds many benefits such as its high performance, yield and low operating cost, easy operation, requiring a short downtime for cleaning the filter media, among others. The aim of this work was to produce microporous flat hybrid membranes from polyamide 66 yarn discarded by the industry with the addition of specific percentages of vanadium pentoxide through the phase inversion method, in order to analyze their properties, to be applied in the treatment of effluents through the retention by microfiltration of textile dyes contained in the effluent. The hybrid membranes were characterized using tests of water absorption capacity, porosity, bubble point, average pore radius, contact angle, water and effluent flow measurements, yield (efficiency), and the permeate in terms of electrical conductivity, pH and turbidity. The results showed that the PA66/3% V₂O₅ and PA66/5% V₂O₅ membranes gave the best results compared to the pure PA66 membrane, with good water flows of up to 56.06 L/m².h.bar and excellent rejection coefficients of up to 99.98%.

Keywords: Hybrid Membranes, Polyamides, Phase Inversion, Vanadium Pentoxide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos artigos estudados desta seção, desenvolvidos com diferentes poliamidas.....	42
Tabela 2: Composição das membranas híbridas de poliamida e pentóxido de vanádio..	46
Tabela 3: Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de V ₂ O ₅ , nos tempos: t = 20 s, t = 60 s, t = 100 s, t = 140 s e t= 180 s.....	55
Tabela 4: Valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais das membranas.....	61
Tabela 5: Valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais das membranas.....	64
Tabela 6: PH dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L ⁻¹ (500 ppm).....	65
Tabela 7: Condutividade dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L ⁻¹ (500 ppm).....	66
Tabela 8: Turbidez dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L ⁻¹ (500 ppm).	67
Tabela 9: Rendimento das membranas e concentração final de corante no permeado...	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Locais com água subterrâneas presentes no mundo e suas recargas anuais...17	17
Figura 2 – Ciclo da Água.....18	18
Figura 3 – Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.....22	22
Figura 4 - Representação do fluxo no processo de separação por membranas.....25	25
Figura 5 - Esquema de uma membrana obtida pelo processo de imersão-precipitação..28	28
Figura 6 – Estrutura química típica da poliamida.....31	31
Figura 7 – Estrutura molecular da poliamida 6. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios.....32	32
Figura 8 – Representação da polimerização da poliamida 6 pela abertura do anel.....32	32
Figura 9 – Estrutura molecular da poliamida66.....33	33
Figura 10 – Representação da polimerização da polimida66 por condensação.....33	33
Figura 11: Estrutura química do pentóxido de vanádio (V_2O_5).....34	34
Figura 12 - Fluxograma de preparação das membranas.....45	45
Figura 13: Ângulo de contato das membranas com água.....51	51
Figura 14 - Raio máximo dos poros das membranas antes do fluxo.....53	53
Figura 15 - Raio máximo dos poros das membranas depois do fluxo.....54	54
Figura 16 - Absorção de água das membranas.....56	56
Figura 17 - Porosidade das membranas.....57	57
Figura 18 – Raio médio de poros das membranas.....58	58
Figura 19 - Fluxo permeado de água, na pressão de 1 bar.....60	60
Figura 20 - Fluxo permeado de corante, na pressão de 1 bar.....62	62
Figura 21 – Membranas após o procedimento de microfiltração com corante retido.....63	63
Figura 22 – Imagens dos permeados após o fluxo com as membranas: (a) Pura, (b) 1% de V_2O_3 , (c) 3% de V_2O_3 , (d) 5% de V_2O_3 em comparação com (d) o efluente com corante.....64	64
Figura 23 - MO das membranas: (a) Pura, (b) 1% de V_2O_3 , (c) 3% de V_2O_3 , (d) 5% de V_2O_368	68
Figura 24 - Espectros de absorção do corante nas concentrações de 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm e 700 ppm.....69	69
Figura 25 - Curva de calibração de absorbância do corante.....70	70

LISTA DE ABREVIACOES

ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção
ANA	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CAD	Capacidade de Adsorção Dinâmica
CC	Corrente Elétrica Contínua
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CTAB	Cetiltrimetilamnio
D	Diálise
DBO	Demanda Biológica de Oxignio
DP	Dopamina
DQO	Demanda Químicas de Oxignio
ED	Eletrodiálise
ETAR	Estaces de Tratamentos de guas Residuais
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HCl	Fórmula do cido Clorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IP	Polimerização Interfacial
MAPBIOMAS	Projeto de Mapeamento Anual do Uso e Cobertura da Terra no Brasil
MF	Microfiltração
NaCl	Fórmula do Cloreto de Sódio
OG	xido de Grafeno
OI	Osmose Inversa
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Poliamida
PA 11	Poliamida 11
PA 12	Poliamida 12
PA 6	Poliamida 6
PA 66	Poliamida 6.6
PDA	Polidopamina
PET	Politereftalato de Etileno
PG	Permeação de Gases
PIP	Piperazina
PSF	Polissulfona
PSM	Processos de Separação por Membranas

SDS	Dodecil Sulfanato de Sódio
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TBC	Tributil Citrato
TDS	Sólidos Totais Dissolvidos
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TFC	Compósito de Filme Fino
TFN	Nanocompósito de Filme Fino
TG	Temperatura de Transição Vítrea
TM	Temperatura de Fusão Cristalina
TMC	Cloreto de Trimesoil
UF	Ultrafiltração
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos
V ₂ O ₅	Fórmula do Pentóxido de Vanádio
WWF-BRASIL	Fundo Mundial da Natureza - Brasil

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivos Gerais.....	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1.1. Escassez de Água.....	16
3.1.2. Mundo.....	16
3.1.3. Brasil	18
3.2. Águas Residuais.....	19
3.2.1 Águas Residuais Têxteis.....	20
3.3. Membranas.....	21
3.4. Processos de Separação por Membranas (PSM).....	23
3.5. Técnicas de Fabricação de Membranas.....	27
3.5.1. Técnica de Inversão de Fases.....	27
3.6. Membranas Híbridas.....	28
3.7. Polímeros.....	29
3.7.1. Poliamidas.....	30
3.8. Pentóxido de Vanádio.....	34
4. ESTADO DA ARTE.....	36
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
5.1. Materiais.....	44
5.1.1. Pentóxido de Vanádio.....	44
5.1.2. Fibra Sintética Residual de Poliamida.....	44
5.1.3 Solvente.....	44
5.1.4. Método de Produção das Membranas.....	44
5.2. Caracterizações.....	46

5.2.1. Absorção de Água.....	46
5.2.2. Porosidade.....	46
5.2.3. Ângulo de Contato.....	47
5.2.4. Ponto de Bolha.....	47
5.2.5. Microscopia Óptica.....	48
5.2.6. Medidas de Fluxo.....	48
5.2.7. Raio Médio de Poros.....	48
5.2.8. Condutividade Elétrica, PH e Turbidez.....	49
5.2.9. Corante Têxtil.....	49
5.2.10. Concentração do Corante.....	49
5.2.11. Coeficiente de Rejeição das Membranas.....	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1. Absorção de Água.....	51
6.2. Porosidade.....	52
6.3. Ângulo de Contato (AC).....	54
6.4. Raio Máximo de Poros.....	55
6.5. Microscopia Óptica (MO).....	57
6.6. Fluxo Permeado.....	59
6.6.1. Fluxo Permeado com Água.....	59
6.6.2. Raio Médio de Poros.....	61
6.6.3. Fluxo Permeado com Corante.....	63
6.7. Condutividade Elétrica, PH e Turbidez.....	65
6.7.1. PH.....	65
6.7.2. Condutividade Elétrica.....	66
6.7.3. Turbidez.....	67
6.8. Concentração de Corante no Permeado/ Eficiência da Membrana.....	68
7. CONCLUSÕES.....	71
8. REFERÊNCIAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes causas de impactos ambientais é o descarte inadequado de efluentes, sejam estes de origem doméstica ou industrial. Os impactos ambientais são decorrentes da poluição e degradação ambiental, muitas vezes provocada por ações humanas ao meio ambiente, afetando a nossa vida de diversas formas, causando prejuízos a recursos naturais além de causar riscos à saúde humana (SILVA; AZEVEDO; ALVES, 2014).

Os efluentes que contém pigmentos na sua maioria são de tratamento complexo, pois as tintas e corantes presentes nesses resíduos trazem em sua composição hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, provenientes dos solventes e corantes orgânicos, além de íons de metais pesados de pigmentos inorgânicos. Estes compostos permanecem nos efluentes industriais e conferem toxicidade aos mesmos, no qual se não tratados de maneira adequada são capazes de contaminar água e solo, sendo esta preocupação ecológica mais emergente (KULZER e RODRIGUES, 2016).

Os processos de separação por membranas (PSM) têm se destacado dentre as diversas técnicas usadas como alternativa eficiente para tratamento de efluentes pois simula uma membrana natural por meio de um material sintético, aplicando as suas características físicas de permeabilidade e seletividade para retenção de partículas indesejáveis durante uma filtração com uma força exterior (EZZATI; GOROUHI; MOHAMMADI, 2005; PADAKI *et al.*, 2015).

A separação por membranas pode ser realizada pelos processos de: destilação, diálise, eletrodiálise, microfiltração, nanofiltração, osmose inversa, pervaporação, separação de gases e ultrafiltração (GALVÃO e GOMES, 2015). As vantagens principais dos PSM são alta eficácia, facilidade de operação, tamanho diminuto e consumo reduzido de energia (BABU; O'CONNOR; SEERAM, 2013).

As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas orgânicas. Entretanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas orgânicas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos (MULDER, 1996; BAKER, 2004). A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção destas membranas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica. Esta técnica permite uma ampla

modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante a preparação das membranas (GOHIL e CHOURDHURY, 2019).

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são as poliamidas (náilons), polissulfonas, poliacrilonitrilas, policarbonatos, polieterimidas, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros (ANADÃO, 2010). As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de compósitos pois, são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade e têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (ESPESO et al., 2006).

As desvantagens inerentes aos PSM, como a baixa permeabilidade, podem ser contornadas pela utilização de membranas híbridas obtidas a partir de compostos inorgânicos como argilas, dentre outros. A adição de partículas inorgânicas na solução polimérica irá proporcionar alterações na sua estrutura morfológica com o aumento da quantidade e do tamanho dos poros na superfície de topo e seção transversal dessas membranas híbridas preservando a sua eficiência na separação do corante (SUSUKI et al., 2016; SHEN et al., 2018).

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é um composto que quando aplicado em membranas poliméricas pode influenciar significativamente suas propriedades e expandir seu desempenho em várias aplicações como a hidrofiliabilidade devido a ligações oxigênio-vanádio, formando grupos o-x-o ($O=V=O$). Portanto, a combinação de ligações o-x-o e a capacidade de formar pontes de hidrogênio contribuem para a hidrofiliabilidade do pentóxido de vanádio, tornando-o capaz de interagir favoravelmente com a água. A aplicação do pentóxido de vanádio em membranas poliméricas pode influenciar também em várias aplicações como: melhoria na seletividade, capacidade de filtração, aumento da condutividade iônica e eletrônica e resistência química e térmica (KAVITA et al., 2022; PRASHANTH et al., 2022; DEKA et al., 2023).

Nesta pesquisa, foram obtidas membranas microporosas a partir de fios poliamida66 e pentóxido de vanádio, através do método de inversão de fases, com características adequadas para uso em microfiltração na separação de corantes presentes na água gerada por indústrias têxteis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Produzir membranas híbridas planas microporosas a partir de fios de poliamida 66 descartados pela indústria por meio da técnica de inversão de fases, para serem aplicadas na separação de corantes têxteis.

2.2. Objetivos Específicos

- ◇ Obter membranas híbridas de PA66 a partir da introdução de diferentes percentuais do óxido metálico pentóxido de vanádio;
- ◇ Caracterizar as membranas do ponto de vista morfológico para verificar a influência da adição de diferentes percentuais do pentóxido de vanádio;
- ◇ Avaliar o fluxo permeado de água e do efluente das membranas em escala de bancada;
- ◇ Comparar os parâmetros físico-químicos do efluente antes e após o processo de separação por membrana;
- ◇ Analisar a eficiência das membranas em reter corantes têxteis do efluente.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Escassez de Água

O planeta Terra é popularmente apelidado como “Planeta Água” devido à grande quantidade de água existente em sua superfície, que é de aproximadamente 75% da superfície. Apesar de toda esta quantidade, a água é mal distribuída; a quantidade desse bem comum necessária para sobrevivência dos seres vivos (potável) representa apenas 0,7%, dos quais 0,6% estão disponíveis embaixo da camada superficial do solo (em aquíferos), e apenas 0,1% em rios e lagos (KUNDZEWICZ, 2018).

No decorrer dos anos, o consumo de água doce vem sendo acompanhado, pois muitos rios e lagos existentes se apresentam impróprios para consumo humano, somado a isto, há também a preocupação com a preservação destes poucos lugares com água apropriada para consumo e o trabalho infatigável de conscientização de utilização da mesma no nosso dia a dia. São muitos os fatores que contribuem para um consumo desenfreado da água em todo o mundo levando a desperdícios diários de milhares de litros de água. A partir disto que cada dia mais a preocupação com a escassez de água nos leva a pensar em alternativas que contribuam com a minimização destes desperdícios ou até mesmo como gerar água apropriada para consumo diante dos 97% de água salgada existente nos oceanos e mares (KANADE e BHATTACHARYA, 2016).

3.1.1. Mundo

A demanda por água doce cresce constantemente no mundo a cada ano em diversas áreas. Pode-se destacar o crescimento ligado ao setor doméstico, devido ao crescimento populacional, a demanda do setor industrial, devido ao desenvolvimento socioeconômico, e à evolução dos padrões de consumo que afetam principalmente o setor agropecuário, o qual já é responsável por 70% do consumo de água de todo o mundo (FAO, 2013).

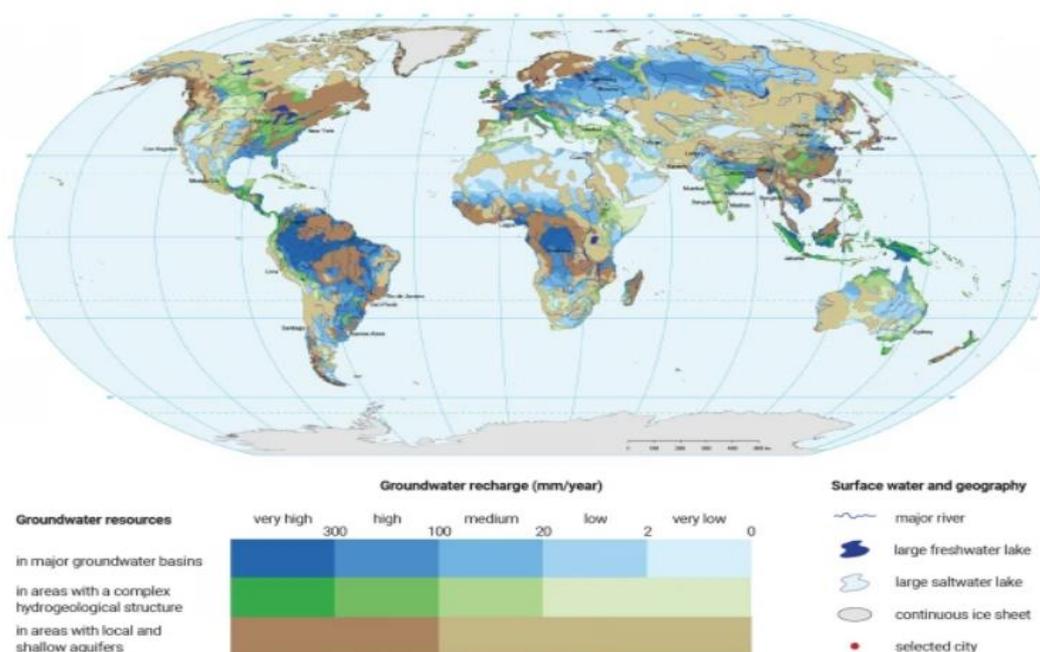
Há quem não associe as mudanças climáticas que estamos enfrentando constantemente à diminuição da camada de ozônio. No entanto, segundo o relatório especial do Painel Intergovernamental das Mudanças Climáticas, das Nações Unidas, divulgado em 2018, se a temperatura global subir acima de 1,5°C, em todo o mundo até

2050 (devido ao fato que já aumentou 1,5 °C desde o século passado até o presente momento), mais de 350 milhões de pessoas ficarão expostas a períodos severos de seca. Portanto, apesar da água ser o centro do desenvolvimento sustentável em todas as suas vertentes, ela é fundamental para o desenvolvimento socioeconômico, para a produção de energia e alimentos, para a sobrevivência dos seres vivos e principalmente para manter o ecossistema saudável (ROCHA e SOARES, 2015).

De acordo com a última edição do Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, publicado pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) em nome da ONU-Água, o qual foi intitulado como “Águas Subterrâneas: tornar visível o invisível”, em esfera mundial, o consumo de água aumentou 6 vezes no último século e projeta-se que o uso da água irá aumentar cerca de 1% ao ano nos próximos 30 anos e a escassez desse bem tende a aumentar até 2050 (PINTO, 2017; KALAIR et al., 2019).

Ainda segundo este relatório, com o intuito de lidar com as crises hídricas atuais e futuras, foi aconselhado começar a fazer o uso das águas subterrâneas com gestão eficaz de utilização e a partir do desenvolvimento de políticas de sustentabilidade adequadas, já que as água subterrâneas representam 99% de toda a água doce líquida presente na Terra (LAKSHMI, FAYNE e BOLTEN, 2018), como pode ser constatado na Figura 1.

Figura 1 – Locais com água subterrâneas presentes no mundo e suas recargas anuais.



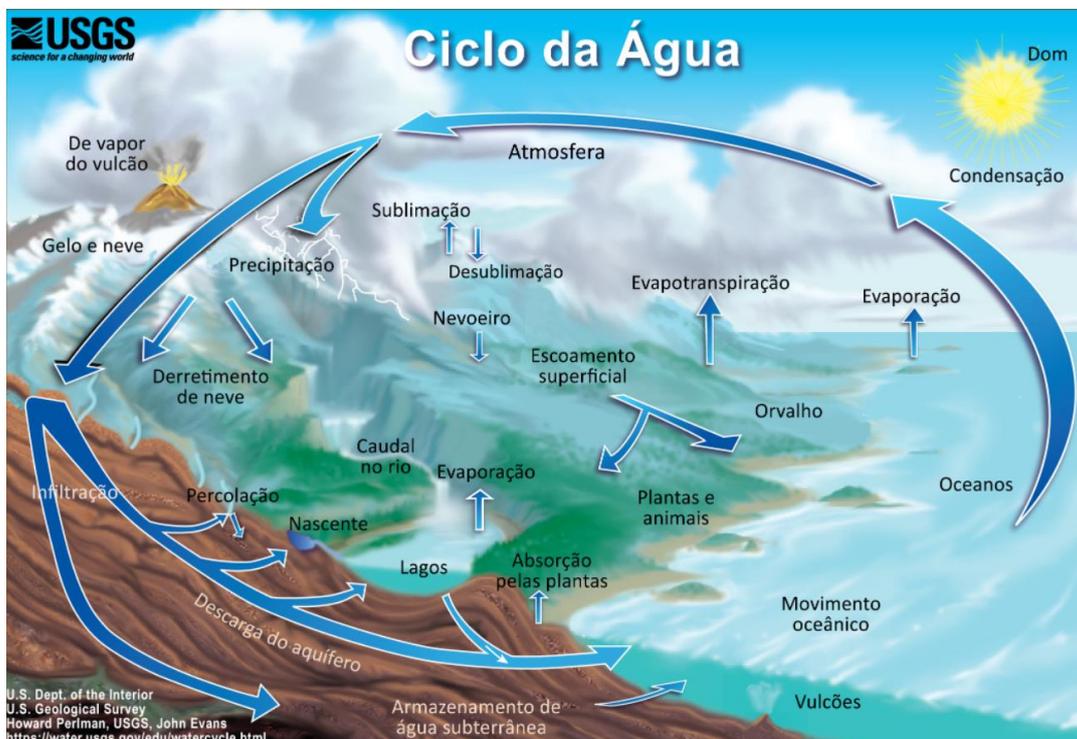
Fonte: BGR/UNESCO, 2008.

3.1.2. Brasil

Devido à grande quantidade de água doce que o Brasil abriga, exatamente 12% das reservas de água doce de toda a Terra, as gerações mais antigas cultivavam a ideia de que se ocorresse escassez de água somente a região nordeste seria afetada em função do seu bioma característico. Porém, após a primeira crise hídrica ocorrida em 2013, que atingiu fortemente os estados do Sudeste e Centro-Oeste, constatou-se que essa afirmação não passava de um mito. Desde então, todos os anos em período de estiagem estes estados junto ao Nordeste vêm sofrendo escassez de água devido à falta de água nas principais bacias que abastecem estas regiões (MITRICĂ et al., 2017).

Segundo relatórios produzidos por especialistas da WWF-Brasil, além dos efeitos climáticos que estão afetando a disponibilidade de água, a falta da adequada gestão do uso da água e o uso inadequado do solo contribuíram para a escassez anual desse bem. O desmatamento acelerado, a expansão da agropecuária, estrutura precária de saneamento e a construção de represas, barragens e hidroelétricas afetam o ciclo da água que afeta diretamente os reservatórios e a qualidade de vida de todos os seres vivos de todos os biomas brasileiros, como é verificado na Figura 2 (WWF-BRASIL, 2021).

Figura 2 – Ciclo da Água.



Fonte: USGS, 2018.

Segundo um relatório publicado pelo Projeto de Mapeamento Anual do Uso e Cobertura da Terra no Brasil (MapBiomias) em 2020, o Brasil perdeu cerca de 15,7% de sua superfície hídrica nos últimos 30 anos e foi constatado que as maiores reduções destas superfícies se deram em regiões de fronteiras agrícolas e em regiões que se tem uma alta densidade de indústrias instaladas ou em constante crescimento (MAPBIOMAS, 2020).

3.2. Águas Residuais

As águas residuais, também conhecidas como esgoto ou águas de esgoto, são águas que contêm uma variedade de impurezas e contaminantes resultantes das atividades humanas e industriais. Elas incluem águas provenientes de residências, empresas, indústrias, hospitais, escolas e outras fontes. As águas residuais podem conter contaminantes que poluem rios, lagos e oceanos, prejudicando a vida aquática e tornando a água inadequada para consumo humano. Dessa forma, o tratamento adequado destas águas é essencial para proteger a saúde humana, o meio ambiente e os ecossistemas aquáticos (RONDON et al., 2015).

O tratamento de águas residuais envolve processos físicos, químicos e biológicos para remover contaminantes e poluentes. Os principais passos do tratamento incluem: peneiramento, decantação, tratamento biológico (onde microrganismos decompõem a matéria orgânica), filtração e desinfecção. O tratamento pode ser realizado em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) antes de serem lançadas nos corpos d'água ou diretamente no solo, se atenderem a critérios de qualidade (SOUZA et al., 2008).

A gestão das águas residuais é regulamentada em muitos países para proteger a qualidade da água e o meio ambiente. Isso inclui normas de descarga, monitoramento e controle de poluentes. No Brasil, por exemplo, a Agência Nacional de Águas (ANA) e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) regulam o uso e a gestão dos recursos hídricos, incluindo o tratamento de águas residuais. As águas residuais podem ser classificadas em domésticas (originam-se principalmente de banheiros, cozinhas, lavanderias e chuveiros em residências e edifícios), industriais (são geradas por processos industriais e variam amplamente em composição, dependendo do tipo de indústria) e urbanas (são as águas de chuva que escoam pelas ruas, calçadas e áreas urbanas) (JAYANTHY et al., 2014).

3.2.1. Águas Residuais Têxteis

De acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), a indústria têxtil desempenha um papel significativo na economia brasileira, com o Brasil ocupando a quinta posição no ranking global de produção de materiais têxteis; apesar disto, os efluentes gerados a partir do tingimento com corantes reativos são considerados um sério problema ambiental em países em desenvolvimento (SILVA; FREITAS; NAVA, 2018).

O processo de fabricação têxtil compreende principalmente cinco etapas distintas: fiação, beneficiamento, tecelagem/malharia, enobrecimento e confecção. O beneficiamento têxtil é notório por sua alta demanda de água, com a geração de uma quantidade substancial de efluentes, principalmente durante as fases de tingimento e lavagem. O tingimento implica uma alteração físico-química do material, resultando na percepção de cor quando a luz incide sobre ele. As substâncias responsáveis por essa transformação são chamadas de matérias corantes, que são uma combinação de compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, conferindo resistência à luz e ao tratamento úmido. Essas matérias corantes são categorizadas como corantes e pigmentos, sendo que os corantes são solúveis em água e absorvidos durante o tingimento, enquanto os pigmentos são insolúveis em água e fixados por meio de resinas sintéticas (SALEN, 2010).

Após o processo de tingimento, é necessário realizar lavagens para eliminar o corante não fixado nos tecidos. Essa etapa também gera uma grande quantidade de água residual com alto potencial poluente, especialmente devido à presença de grandes volumes de corantes misturados a auxiliares de lavagem, que, em sua maioria, contêm agentes tensoativos. A presença de altas concentrações de corantes orgânicos dissolvidos resulta em valores elevados de Demandas Químicas e Biológicas de Oxigênio (DQO e DBO) nos sistemas aquáticos receptores (ARCY, 2015).

Os resíduos liberados no meio ambiente são motivo de preocupação não apenas devido à sua coloração, mas também à presença de diversos produtos carcinogênicos, tóxicos ou mutagênicos, extremamente prejudiciais à vida. Devido à sua complexidade e dificuldade de degradação, esses corantes permanecem no ambiente por longos períodos, o que motivou o desenvolvimento de diversos métodos para o tratamento de efluentes têxteis, que podem ser categorizados em três grupos: métodos químicos, físicos e biológicos (CHANWALA et al., 2019).

3.3. Membranas

As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto às suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Uma 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, ou seja, são meios filtrantes, os quais são responsáveis por toda a função principal da membrana (seja ela filtração, separação ou fracionamento). São produzidas pelo uso de materiais sintéticos e são aplicadas onde sistemas com filtros comuns não são eficientes, assim como também, a membrana por vezes pode ser a única ferramenta indicada para determinado processo (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

A membrana é uma tecnologia limpa (não é poluente e não geram efluentes) consagrada mundialmente, pois agrega muitos benefícios como seu alto desempenho, rendimento e baixo custo operacional, fácil operação, necessita de um curto tempo de parada para a limpeza dos meios filtrantes; sua instalação ocupa pouco espaço e não tem exatamente uma vida útil (um prazo de validade), pois sua duração é medida através das condições de uso, do tipo de substância ou material a ser retido, do pH do meio, etc., ou seja, um fluido com grande turbidez, que apresenta muito material particulado em suspensão, provocará o entupimento precoce de uma membrana e, conseqüentemente, redução de sua vida útil (DIAS, 2006).

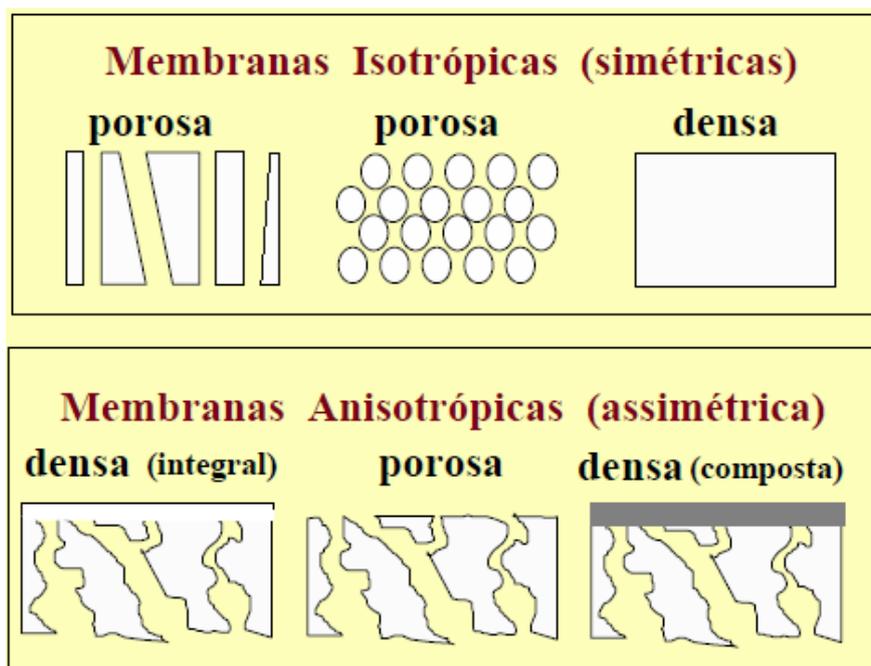
Independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos; há dois tipos de parâmetros que são normalmente empregados para se caracterizar membranas no momento de selecionar sua aplicação: parâmetros de natureza morfológica, que para aplicações onde se necessita de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes; e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte, que para aplicações onde se necessita de membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes (ANADÃO, 2010).

De acordo com as características, as membranas também podem ser classificadas em duas categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução de alimentação. Em relação à morfologia

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

As membranas isotrópicas são conhecidas por possuírem estruturas unicamente densas ou porosas com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana (ZHU et al., 2018). As membranas anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, chamada de camada seletiva, mais fechada com poros muito pequenas ou densa (sem poros), responsável pela seletividade, e por uma estrutura porosa de suporte, que proporciona resistência mecânica e oferece pouca resistência ao transporte. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta (TORRES-TRUEBA et al, 2008; PARK e KHANG, 2016; WU et al, 2020). A Figura 3 apresenta um esquema dos diferentes tipos de morfologias das membranas.

Figura 3 – Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.



Fonte: HABERT; BORGES e NOBREGA, 2006.

As membranas isotrópicas densas consistem em um filme não poroso de diâmetro de poros muito menor que 0,1 nm e geralmente tem menos de 20 μm de espessura, através do qual as misturas de moléculas são transportadas por sorção e

difusão. As membranas isotrópicas microporosas consistem em poros uniformes em toda a membrana e contém um tamanho de poros variando entre 0,01 a 10 μm . Essas membranas são usadas como filtros, pois partículas maiores que o tamanho dos poros é retida na superfície da membrana, permitindo a passagem de apenas alguns componentes (MOULIK, ARAKALA e SRIDHAR, 2019).

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

3.4. Processo de Separação por Membranas

Desde 1930 processos de separação com membranas (PSM) como diálise (D) e microfiltração (MF) já eram conhecidos e utilizados em pequena escala. Os PSM começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época os Estados Unidos decidiram investir em projetos de pesquisa que tinham por objetivo principal a dessalinização de águas. Somente a partir do início da década de 1970, 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 que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a MF, ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise. Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da UF, MF e NF, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das

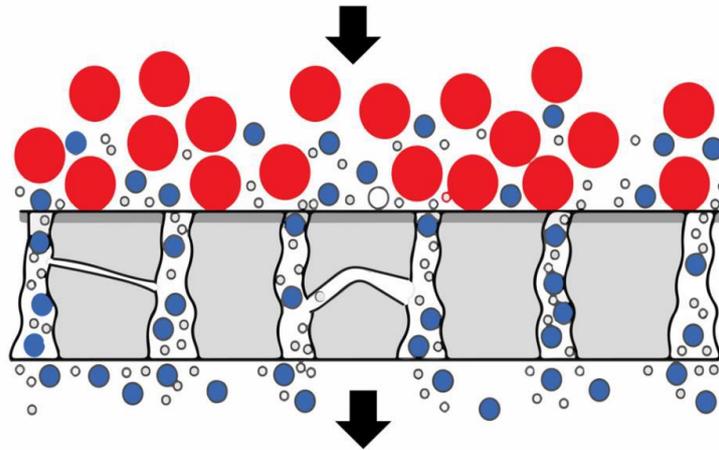
espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva, onde as espécies se difundem, no meio em que se encontram, através dos poros da membrana (HOEK e TARABARA, 2013; URAGAMI, 2017; AQUINO, 2011).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (BAKER, 2004).

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independentemente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos a superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (SINGH, 2006; PARK, 2013).

A OI é um processo de separação com membranas usadas quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose, como exemplifica a Figura 4. Por este motivo, as membranas de OI devem ser mais fechadas (poros menores) apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, pressões de operação mais elevadas do que as utilizadas em UF. Na verdade, as membranas de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas usadas em MF e UF e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases. O nome osmose inversa, se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico normal (NATH, 2017).

Figura 4 - Representação do fluxo no processo de separação por membranas, o qual reterá a soluto alvo representado pela cor vermelha e como resultado tem-se o permeado representado pelas cores branca e azul.



Fonte: Adaptado de Hydrogroup (2023).

A OI é um processo que utiliza membranas semipermeáveis para separar contaminantes da água de alimentação sob a influência da pressão osmótica, geralmente são necessárias altas pressões (15–80 bar) para superar a pressão osmótica, de modo que a água possa passar através de uma área unitária da membrana. É classificado como o processo de maior eficiência energética usado na produção de água doce, com cerca de 45% da capacidade global de dessalinização (WANG *et al.*, 2017).

A Eletrodialise (ED) diferentemente dos processos acima mencionados, utiliza como força motriz um gradiente de potencial elétrico. Por este motivo só pode ser utilizada nos casos em que pelo menos uma das espécies apresente carga elétrica. Nos equipamentos de eletrodialise, membranas com cargas positivas são posicionadas alternadamente com membranas carregadas negativamente. O transporte das espécies iônicas ocorre pelo mecanismo de difusão e a seletividade se deve ao princípio da exclusão de Donan. A eletrodialise é o transporte de íons através de uma membrana semipermeável sob a força propulsora da diferença de potencial (LOUTATIDOU *et al.*, 2017). Esse processo remove os íons de sal através da aplicação de uma corrente elétrica contínua (CC), na qual a água de alimentação salina que contém sais é separada, movendo-se em direção aos eletrodos carregados de carga que estão imersos no eletrólito (AL-OTHAMAN *et al.*, 2019).

Os PSM com diferentes seletividades sob condições operacionais distintas são amplamente usados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas (particularmente soluções aquosas) (MULDER, 1997). Os PSM comercializados e suas principais características e aplicações podem ser verificados no Quadro 1.

Quadro 1 – Processos de separação por membranas comerciais.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeante	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/ Concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; purificação de águas
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de VOC da água

Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

3.5. Técnicas de Fabricação de Membranas

Embora exista uma variedade de técnicas disponíveis para a fabricação de membranas sintéticas, tais como sinterização, estiramento, track-etching, técnica de inversão de fases é o método mais comumente empregado na produção de membranas poliméricas. Essa técnica envolve a separação de um sistema inicialmente uniforme em duas fases distintas, que consistem em polímero, solvente e possíveis aditivos (MULDER, 1996; FIGOLI et al., 2015).

3.5.1. Técnica de Inversão de Fases

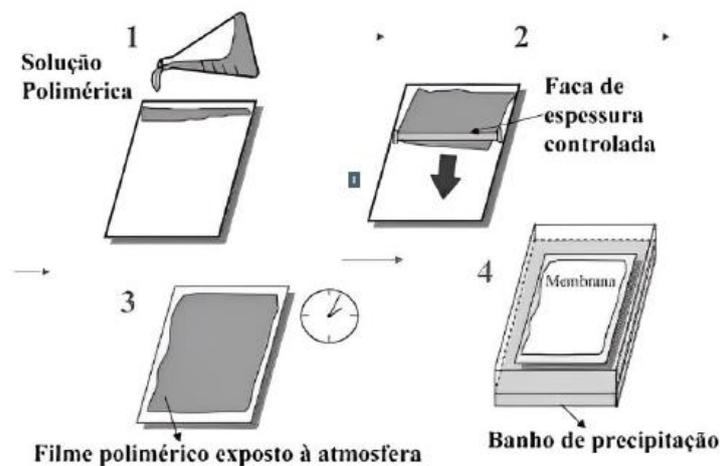
A técnica de inversão de fases é amplamente usada na produção de filmes, filmes finos e membranas de polímero. O processo de inversão de fases controla a transformação do polímero da fase líquida para a fase sólida, sendo a principal técnica para a fabricação de membranas poliméricas microporosas, porosas e não-porosas. A inversão de fases pode ser realizada por meio de diversos métodos, incluindo precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação devido à presença de vapores de não solvente e precipitação por imersão (GOHIL e CHOURDHURY, 2019).

- Precipitação Térmica: é utilizada quando certos polímeros não são solúveis em solventes. Nesse processo, uma temperatura elevada (superior a 200 °C) dissolve os polímeros, criando 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: envolve um sistema no qual o polímero é insolúvel no solvente. Nesse método, o polímero é misturado com um não solvente que é menos volátil do que o solvente. À medida que o solvente evapora, a concentração de polímero na solução aumenta, levando à precipitação devido à presença do 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. Como o desempenho da membrana de separação depende da microestrutura do polímero, a cinética de transporte complexa e a força motriz determinam as estruturas da membrana formadas durante esse processo (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, conforme esquema representado na Figura 5. Para o polímero, esse processo ocorre em cinco etapas: preparação da solução polimérica, deposição da solução para formar um filme fino na placa de vidro, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual da matriz polimérica formada e secagem da membrana. A precipitação ocorre porque o solvente é substituído por um não solvente na solução polimérica (ANADÃO, 2010).

Figura 5 - Esquema de uma membrana obtida pelo processo de imersão-precipitação.



Fonte: Habert et al. (2006).

3.6. Membranas Híbridas

Membranas poliméricas híbridas são materiais avançados que combinam propriedades de polímeros orgânicos com outras classes de materiais, como polímeros inorgânicos, metais ou cerâmicas. Essas membranas são amplamente utilizadas em uma variedade de aplicações, incluindo separação de gases, purificação de água, catálise, armazenamento de energia e muitas outras áreas (LI et al., 2021).

É viável personalizar o desempenho de uma membrana para atender a requisitos específicos, ajustando vários parâmetros na fabricação. Isso inclui a seleção de monômeros reativos, a concentração de monômeros, a introdução de nanopreenchimentos como aditivos, bem como o controle da temperatura e do tempo de reação. Uma abordagem eficaz é a incorporação de nanopartículas (NPs) durante o processo de IP, o que permite a modificação tanto do substrato quanto da camada fina ativa da membrana resultando no aumento da porosidade, melhoria da hidrofiliabilidade e redução do efeito de polarização de concentração interna (AMINI *et al.*, 2020).

Membranas poliméricas híbridas possuem versatilidade estrutural pois podem ser projetadas para ter propriedades sob medida, aproveitando as características únicas de diferentes materiais. Isso permite a criação de membranas com porosidade, tamanho de poro, afinidade química e seletividade controlados. A adição de materiais inorgânicos ou reforçadores como nanopartículas permite que as membranas poliméricas híbridas tenham um melhor desempenho mecânico, tornando-as adequadas para aplicações em que as membranas puramente poliméricas podem ser frágeis (REZAKAZEMI *et al.*, 2017; TAVANGAR *et al.*, 2020).

A combinação de diferentes materiais nas membranas híbridas também pode ser ajustada para fornecer seletividade na separação de substâncias, controlar a taxa de permeação e resistir a uma ampla gama de substâncias químicas, tornando-as adequadas para ambientes corrosivos. A pesquisa em membranas poliméricas híbridas está em constante evolução, com esforços contínuos para melhorar a eficiência, a seletividade e a estabilidade desses materiais. A otimização das propriedades das partículas inorgânicas, o aprimoramento dos métodos de processamento e a compreensão aprofundada dos mecanismos de transporte e separação são áreas ativas de pesquisa (AMINI *et al.*, 2020). Neste estudo serão utilizados para a preparação das membranas híbridas a poliamida 66 e o pentóxido de vanádio.

3.7. Polímeros

Polímeros são produtos de alta massa molecular, compostos por macromoléculas formadas a partir de dezenas de milhares de unidades estruturais de repetição pequenas (mais conhecida como meros), provenientes da polimerização de monômeros, que são advindos da nafta, que nada mais é do que um insumo extraído do petróleo a partir do

craqueamento, ou de produtos naturais como celulose, látex de seringueiras ou óleo de mamona (CANEVAROLO JR., 2006; CARRAHER JR., 2012).

Os polímeros se dividem em três classes quanto ao comportamento mecânico, que vai depender da sua estrutura química (monômeros), da quantidade de meros e do tipo de ligação existente em sua cadeia, podendo-os classificar como plásticos (podendo ser termoplásticos ou termofixos), borrachas (também conhecido como elastômeros) ou fibras. Dentre todas as propriedades existentes em cada tipo de polímero, a estrutura química é a mais importante, pois define suas aplicações e prever seu comportamento sob determinadas situações (WIEBECK e HARADA, 2005).

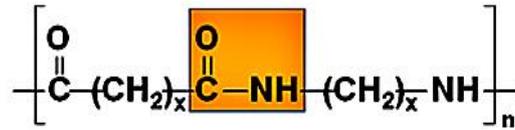
Esta mesma estrutura química subdivide os polímeros em: com cadeia carbônica (que apresentam somente átomos de carbono na cadeia principal) como poliolefinas, polímeros de dienos, polímeros florados, dentre outros; e com cadeia heterogênea (que apresentam além do carbono, outros átomos na cadeia principal) como poliésteres, policarbonatos, poliamidas, dentre outros (RABELLO, 2021).

3.7.1.1. Poliamidas

As poliamidas (comercialmente conhecidos como nylons) são polímeros semicristalinos, termoplásticos, de cadeia linear, que tem em sua composição unidades repetitivas de grupos amida (-NHCO-) e apresenta uma estrutura polar. Estas unidades repetitivas contribuem para a efetivação das ligações do tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia, gerando fortes ligações secundárias, aumentando as forças intermoleculares, gerando cristalinidade e, por conseguinte aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m); são obtidas por meio da polimerização de um ácido com uma amida como é possível observar na Figura 6 (ZHAO et al., 2007; RHEE et al., 2002).

Devido às estas ligações intermoleculares que são bastante fortes as poliamidas possuem características que as intitulam como polímero de engenharia, além do seu excelente balanço entre desempenho e custo, como boa resistência a temperaturas elevadas por longos períodos, elevada resistência e rigidez, elevada fluidez (baixa viscosidade) no estado fundido, excelentes propriedades dielétricas, boa resistência química e à abrasão além de boa capacidade de absorção de água o que torna as poliamidas higroscópicas (AUCLERC et al., 2019).

Figura 6 – Estrutura química típica da poliamida.



Fonte: RESINEX, 2022.

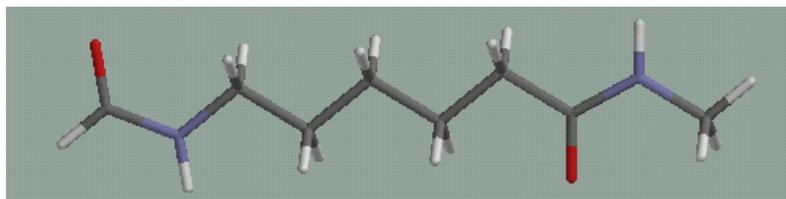
As poliamidas surgiram em meados de 1929 quando o químico norte-americano Wallace H. Carothers (1896-1937), desenvolveu na empresa DuPont as reações de condensação, que as originaram juntos aos poliésteres. Hoje existem diversos tipos de poliamidas, mas os dois principais mais comercializados são o poliamida 6 (PA6) e o poliamida 6.6 (PA66). Outros tipos mais conhecidos que são obtidos através da modificação das estruturas químicas (comprimento das cadeias e organização química) são: poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), poliamida 4.6 e as poliamidas 6.10, 6.12, 10.10 (CANEVAROLO JR., 2006).

Na solubilização deste termoplástico semicristalino polar, podem ocorrer interações específicas entre o solvente e o polímero, facilitando a solubilização. Apesar da alta cristalinidade, as poliamidas são solúveis em ácido fórmico à temperatura ambiente. Também são dissolvidos em ácido acético, fenóis e cresóis. Deve existir semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente, ou seja, semelhante dissolve semelhante. Para um dado par polímero/solvente, a solubilidade é aumentada com o aumento da temperatura e/ou redução da massa molecular da cadeia polimérica (KOHAN, 1995).

A presença da água em poliamidas reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) de 75 °C, característico da poliamida seca, para até 0 °C quando encharcado com 6,4% em peso de água. A absorção de água pela poliamida é natural e acontece quando esta é exposta ao meio ambiente. As moléculas de água vão se alojar entre as cadeias, se posicionando nas pontes de hidrogênio. Quanto maior o número dessas pontes, menor será o número de metilenos no mero, assim, maior será a umidade relativa, o tempo e a área de exposição; conseqüentemente, maior será o nível de absorção de água. Se o material nessa condição for aquecido, a molécula de água próxima da ligação amida levará à reação de hidrólise, com a cisão da cadeia e conseqüente redução da massa molecular. Este fato pode ser evitado via secagem criteriosa da poliamida úmida antes de seu processamento (WIEBECK e HARADA, 2005).

A poliamida 6 (PA 6) é um tipo de polímero que contém conexões do tipo amida, apresentando um tipo de cadeia carbônica com seis átomos dispostos ao longo dela, cuja estrutura molecular pode ser vista na Figura 7.

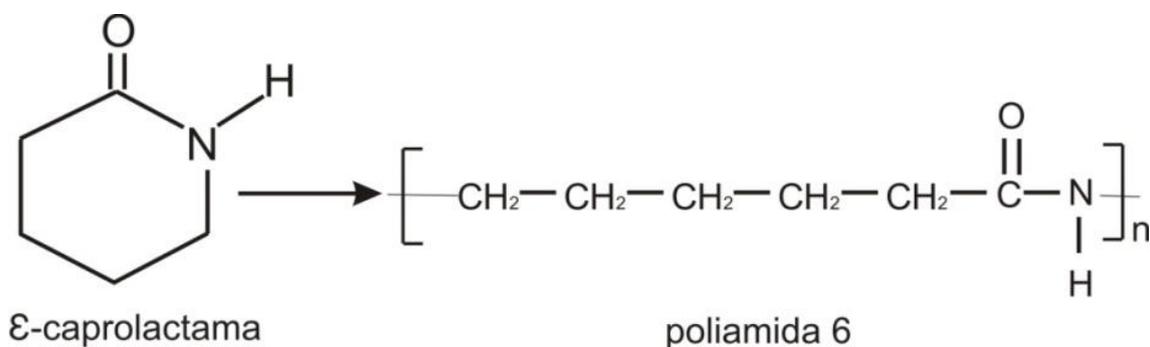
Figura 7 – Estrutura molecular da poliamida 6. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios.



Fonte: AUCLERC et al., 2019.

O método de preparação da poliamida 6 é feito pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama, produzido por ciclohexano, fenol ou tolueno. Este monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre e forma uma cadeia linear. A polimerização da poliamida 6 é apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Representação da polimerização da poliamida 6 pela abertura do anel.

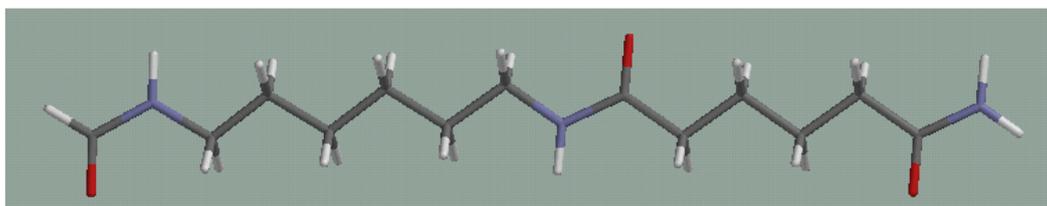


Fonte: McKEEN, 2019.

A poliamida 6.6 (PA 66) é um polímero semicristalino com alto grau de cristalinidade quando usada em aplicações de fibra. Devido ao seu alto desempenho, a PA 66 é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia. Tem ampla aplicação, substituindo o metal em componentes e conexões que necessitam de excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas. Também é usado como um material de engenharia em embalagens de armazenamento e engrenagens devido à sua boa resistência a abrasão e propriedades de autolubrificação. Este polímero também tem resistência excelente a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (PLIQUET et al., 2021).

Na estrutura da poliamida66, o número 66, indica quantos átomos de carbono há em cada unidade repetitiva, no caso desta estrutura, há dois tipos distintos, cada uma com 6 átomos de carbono, conforme é mostrado na Figura 9.

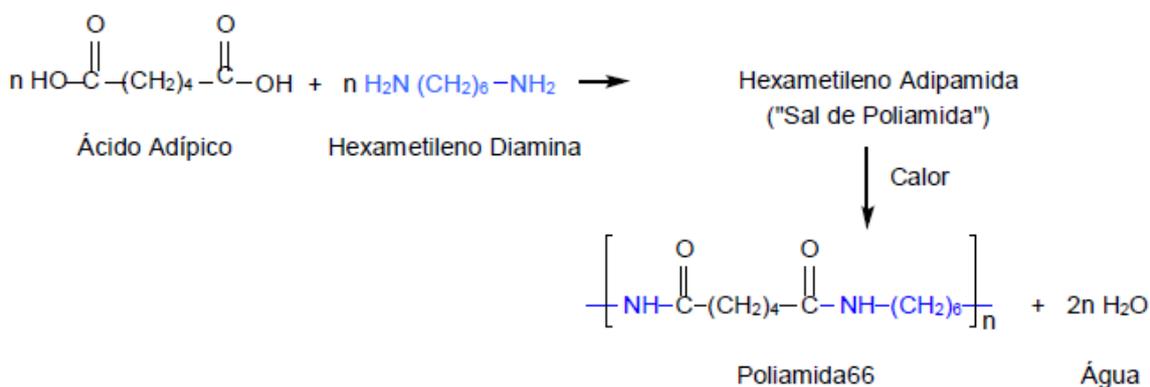
Figura 9 – Estrutura molecular da poliamida66. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os de oxigênio; em cinza, os de carbono e, em branco, os de hidrogênio.



Fonte: SILVA et al., 2007.

O método de preparação da poliamida66 é a partir da policondensação, que é originada da reação de dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (H_2O , NH_3 , HCl ou CO_2). Na polimerização da poliamida66 (hexametileno adipamida) há a condensação, em meio aquoso, do radical amina com o radical ácido dos materiais iniciais (hexametileno diamina e ácido adípico), formando uma ligação amida e com eliminação de uma molécula de água (DEOPURA, 2008). A Figura 10 apresenta a polimerização de condensação da poliamida66.

Figura 10 – Representação da polimerização da polimida66 por condensação.

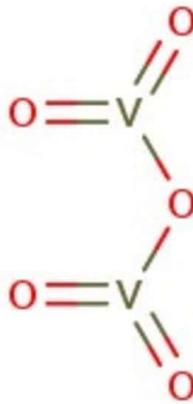


Fonte: COLOMBI, 2016.

3.8. Pentóxido de Vanádio

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é um composto químico que desempenha um papel significativo em diversas aplicações industriais e tecnológicas devido às suas propriedades únicas; sua representação química é mostrada na Figura 11. O pentóxido de vanádio é um sólido cristalino de cor amarela brilhante que possui peso molecular de 181,88g/mol, ponto de fusão a 690°C, densidade relativa de 1.020 g/cm³ e hidrossolubilidade de 904 g/L a 20°C. Possui alta estabilidade térmica e química, o que o torna um material valioso em diversas aplicações. Suas características físicas e químicas incluem a capacidade de mudar de estado em diferentes condições, tornando-o versátil para várias aplicações industriais (FISPQ V_2O_5 , 2015; SHANKAR et al., 2023).

Figura 11: Estrutura química do pentóxido de vanádio (V_2O_5).



Fonte: Fisher Scientific, 2023.

O pentóxido de vanádio tem grande importância comercial devido à sua demanda crescente em várias indústrias. Com o aumento da busca por tecnologias de armazenamento de energia, as baterias de vanádio redox têm ganhado destaque, impulsionando ainda mais a demanda por V_2O_5 . Além disso, seu papel vital como catalisador na produção de ácido sulfúrico e em processos de oxidação também contribui para sua relevância comercial (DINESH *et al.*, 2022).

Quando associado a polímeros, o pentóxido de vanádio pode conferir propriedades específicas aos materiais resultantes. Por exemplo, a incorporação de V_2O_5 em polímeros condutores, como o polipirrol, pode melhorar a condutividade elétrica dos materiais, tornando-os úteis em aplicações eletrônicas e sensores. Além disso, o V_2O_5

pode servir como um agente de reforço em compósitos poliméricos, aumentando a resistência mecânica dos materiais. Sua capacidade catalítica também pode ser explorada na modificação de polímeros, permitindo a funcionalização de suas cadeias moleculares para aplicações específicas (PRASHANTH *et al.*, 2022).

A aplicação do pentóxido de vanádio em membranas poliméricas pode influenciar significativamente suas propriedades e expandir seu desempenho em várias aplicações como: melhoria na seletividade e na capacidade de filtração (pode ser adicionado a membranas poliméricas para aumentar sua seletividade em processos de filtração devido às suas propriedades químicas), aumento da condutividade iônica e eletrônica (em membranas poliméricas pode melhorar a condutividade iônica e eletrônica desses materiais permitindo o transporte mais eficiente de íons e elétrons através da membrana), resistência química e térmica aprimorada (quando incorporado em membranas poliméricas, pode tornar esses materiais mais resistentes a condições adversas, como altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos) e em catálise em membranas (essa funcionalização permite que a membrana realize reações químicas específicas enquanto os reagentes passam por ela) (KAVITA *et al.*, 2022; PRASHANTH *et al.*, 2022; DEKA *et al.*, 2023).

4. ESTADO DA ARTE

Akbari *et al.* (2002) analisaram o desempenho de uma membrana de nanofiltração de poliamida no tratamento de efluentes de tecidos coloridos. Para corantes aniônicos (ácido vermelho 4, laranja ácido 10, vermelho direto 80, amarelo direto 8 e laranja reativo 16), a membrana geralmente apresentou rejeição aceitável, principalmente devido ao seu corte relativamente baixo, e os corantes catiônicos foram retidos em mais de 95%, independentemente do intervalo de pH e concentração utilizados. Em particular, o vermelho direto 80 e o amarelo direto 8 foram retidos em 100% e produziram um permeado adequado para reutilização. No entanto, a membrana sofreu uma queda no fluxo devido à sua sensibilidade à obstrução. Na presença de sal, a pressão osmótica resultou em uma diminuição adicional no fluxo.

Mo *et al.* (2008) desenvolveram membranas de nanofiltração (NF) compostas de poliamida (PA) para tratar cinco diferentes tipos de soluções aquosas de corantes (Direct Red 75, 80 e 81, e Direct Yellow 8 e 27) e obter informações básicas sobre o reuso de águas residuárias de tingimento. A separação de corantes pela membrana NF PA pareceu ser um bom processo para a remoção eficaz de corantes de águas residuais de tingimento. A extensão da separação dos corantes pela membrana foi de quase 100% para todos os corantes utilizados, produzindo água incolor. Quando águas residuais de tingimento artificial contendo Direct Red 75, PVA, NaCl e Na₂SO₄ como componentes das águas residuais foram usadas como solução de alimentação para o processo de separação por membrana, a eficiência da separação revelou-se boa, especialmente quando um dos coagulantes químicos, alúmen, foi utilizado para o pré-tratamento das águas residuais de tingimento artificial. Cerca de 20% de melhoria do fluxo foram obtidos pelo pré-tratamento das águas residuais.

Yu *et al.* (2010) desenvolveram dois tipos de membranas de nanofiltração de tamanho de poro semelhante, nomeadamente membrana assimétrica de acetato de celulose e membrana composta de poliamida de película fina, foram fabricados pelas técnicas de inversão de fase e polimerização interfacial respectivamente, e suas principais propriedades físicas, químicas e de desempenho foram caracterizadas com o objetivo estudar fundamentalmente os impactos das propriedades da membrana na remoção reativa de corantes de misturas corante/sal por membranas de nanofiltração. Verificou-se que havia diferenças significativas entre os desempenhos de remoção de corante das duas membranas, e que as propriedades da membrana desempenharam um

papel importante na taxa de remoção de corante, no fluxo e permeado estável e em seus comportamentos de mudança sob condições operacionais. A carga superficial foi a propriedade mais influente para a eficiência de remoção de corante em baixa concentração de corante e sal, enquanto a rugosidade superficial foi a propriedade de membrana mais influente em alta concentração de corante ou concentração de sal. Além disso, foi constatado que a propriedade da membrana mais influente que determina o comportamento de mudança da eficiência de remoção de corante com pressão e velocidade de fluxo cruzado foi a permeabilidade à água pura e a rugosidade da superfície.

Maurya *et al.* (2012) desenvolveram membranas de nanofiltração de fibra oca composta de filme fino contendo poli(m-camada ativa de fenileno-trimesamida) sobre membrana de ultrafiltração de polissulfona foram preparadas por polimerização interfacial *in situ* entre mfenilenodiamina e cloreto de trimesoil sob diferentes condições. As membranas de nanofiltração exibiram valores de corte de peso molecular na faixa de 490 a 730 g/mol. Eles mostraram rejeições na faixa de 60–97% para preto-5 reativo e rodamina-B com fluxo de água de 10–35 m L/m² h a 25 psi para soluções de alimentação contendo 400–2000 ppm de corante. O fluxo diminuiu ligeiramente enquanto a rejeição permaneceu quase a mesma ao aumentar a concentração do corante de 400 ppm para 2.500 ppm na alimentação. A rejeição de corante e o fluxo das membranas foram reduzidos em 2–5% quando testados com soluções de alimentação contendo uma mistura de corante e NaCl (até 10.000 ppm). Isto pode ser atribuído à diminuição do efeito de exclusão de Donnan ou à mudança na estrutura dos poros da membrana por salga ou pelo efeito de inchaço dos poros. As membranas foram caracterizadas por MEV e AFM quanto à morfologia superficial.

Swamy *et al.* (2013) analisaram o desempenho das membranas de nanofiltração (NF) funcionalizada (FNF-400) e das membranas de poliamida por osmose reversa (RO) composta por filme fino (TFC) para o tratamento de efluentes industriais com 5710 ppm de sólidos totais dissolvidos (TDS), 4050 ppm de demanda química de oxigênio (COD) e 8,4 ppm de demanda bioquímica de oxigênio (BOD). O efeito de vários parâmetros, como pressão aplicada e composição do alimento, nos parâmetros como condutividade e fluxo do permeado, rejeição de TDS, remoção de turbidez, além da redução de COD e BOD, foi avaliado. A uma pressão de alimentação constante de 21 bar, foi observado um maior fluxo médio de 36,95 L/m² h no caso da NF, em comparação com 18,77 L/m² h para a RO. As % de rejeição de TDS, turbidez e COD

foram de 85%, 97,8% e 73,33% para a NF e 95%, 100% e 86,66%, respectivamente, para os sistemas de RO.

Nathy *et al.* (2015) analisaram a modificação da superfície superior da membrana comercial PA-NF 150 realizada por imersão das amostras de membrana com concentração predeterminada de soluções aquosas de dodecil sulfonato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e Triton X-100 como aniônico, catiônico. e surfactantes não iônicos, respectivamente. As membranas de folhas planas modificadas foram utilizadas na nanofiltração de águas residuais com corante amarelo reativo 160 em uma planta piloto. Medições de AFM, FTIR-ATR e ângulo de contato com água foram empregadas para caracterizar as membranas preparadas. A adição de surfactantes resultou em membranas com rejeição de corante superior em comparação com membranas não tratadas. A percentagem de rejeição do corante foi próxima de 95% para as membranas tratadas com CTAB e SDS, no entanto os resultados foram diferentes para o Triton X-100. Observou-se que a membrana PA-NF tratada com CTAB apresenta uma extensão marginalmente menor de redução do fluxo volumétrico com o tempo em comparação com outras duas membranas tratadas com surfactante. A remoção substancial da cor foi alcançada nos experimentos de nanofiltração com uma redução acentuada em DQO e TDS.

Liu *et al.* (2017) desenvolveram uma membrana de nanofiltração composta de película fina (TFC) de poliamida (PA) modificada com dietanolamina (DEA) para melhorar a permeabilidade à água e propriedade anti-incrustante na remoção de corantes de solução aquosa. A membrana PA-TFC modificada por DEA foi fabricada por uma abordagem fácil de derramar a solução aquosa de DEA na superfície da membrana de poliamida nascente preparada através de polimerização interfacial entre cloreto de trimesoil e piperazina. Verificou-se que a ligação covalente das moléculas de DEA torna a superfície da membrana mais hidrofílica e menos carregada negativamente, embora não tenha influência na estrutura morfológica e na compactação da camada ativa. Em comparação com a membrana PA-TFC tradicional, os fluxos de água em estado estacionário da membrana PA-TFC modificada por DEA para tingir soluções aquosas de vermelho congo, azul de metila, amarelo pôr do sol e vermelho neutro foram maiores em mais de 37,0%, o fluxo as taxas de declínio devido à incrustação da membrana foram inferiores em pelo menos 35,0%, enquanto a remoção do corante permaneceu constante e, as moléculas de corante adsorvidas e depositadas na superfície da membrana poderiam ser mais facilmente lavadas por simples lavagem hidráulica.

Yang *et al.* (2020) desenvolveram membranas de nanofiltração à base de poliamida (NF) por polimerização interfacial com os monômeros 4,4'-diaminodifenilmetano e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila, para remoção de corante. A rugosidade da superfície a membrana otimizada foi encontrada em apenas 5,08 nm, e o ângulo de contato estabilizado foi de cerca de 25°, indicando hidrofobicidade muito alta. Quando o pH estava na faixa de 3 a 10, a superfície da membrana tornou-se eletronegativa, o que resultou em uma alta taxa de rejeição em relação a vários corantes carregados negativamente. Para a solução corante vermelho congo, a membrana apresentou fluxo de 36,81 L m⁻² h⁻¹ e taxa de rejeição de 99%. O a taxa de rejeição dos outros dois corantes carregados negativamente investigados neste documento também foi acima de 95%. Além disso, o experimento de filtração da solução de albumina sérica bovina mostrou que a taxa de recuperação de fluxo da membrana foi de até 89,85%, indicando boa estabilidade e desempenho anti-incrustante.

Baig e Waheed (2022) desenvolveram uma nova membrana de nanofiltração fina de poliamida hiper reticulada foto-responsiva, incorporando o foto-catalisador nanocompósito polipirrol-nitreto de carbono gráfico (PPy@G-CN) por meio de polimerização interfacial para aplicações de descontaminação e dessalinização de água. Das três membranas fabricadas, a 0,10%-PPy@G-CN/HCPAM foi considerada a melhor em termos de fluxo e rejeição percentual. O fluxo máximo de água da membrana foi de 78,57 L/m²/h a 25 bar, com uma rejeição de Eriocromo Black T (EBT) se aproximando de 99,90% a 20 bar. Além disso, a 0,10%-PPy@G-CN/HCPAM também apresentou uma notável rejeição de 79,58% e 72,88% para MgSO₄ e NaCl, respectivamente. A membrana 0,10%-PPy@G-CN/HCPAM mostrou uma autolimpeza fotocatalítica excepcional, removendo toda a contaminação orgânica (coloração) devido ao EBT sob irradiação de luz solar simulada por 1 hora, levando à degradação fotocatalítica do EBT. A membrana 0,10%-PPy@G-CN/HCPAM permaneceu fisicamente intacta mesmo após exposição prolongada à fonte de luz.

Wasim *et al.* (2022) desenvolveram uma membrana de tecnologia adsorvente com notável capacidade de adsorção dinâmica (CAD) e seletividade em relação ao corante violeta de cristal sintetizado por codeposição inspirada em mexilhão de dopamina (DP) e polietilenoimina (PEI) na membrana composta de filme fino de poliamida (TFC). O TiO₂ revestido com dopamina (TiO₂-DP) atua como preenchimento, no qual a formação de polidopamina (PDA) por meio da autopolimerização oxidativa da dopamina facilita uma alta aderência ao substrato. Por outro

lado, a PEI oferece uma abundância de grupos amino que têm capacidade de separação e adsorção, além de realizar reações de base de Schiff e adição de Michael com a dopamina para promover interações covalentes para maior estabilidade. A invenção desse design estrutural oferece uma notável capacidade de adsorção dinâmica (até 200 mg g⁻¹) juntamente com excelente seletividade (96%) em relação ao corante violeta de cristal.

Sekhar *et al.* (2023) desenvolveram uma membrana hidrofílica de alta rejeição por osmose reversa composta de polivinilpirrolidona/poliamida (HPA-HR RO) para o uso em tratamento de produtos químicos aromáticos contendo efluentes provenientes de evaporadores de efeito múltiplo (MEE). Forneceu remoção de sólidos totais dissolvidos (TDS) de 2.500 a 3.500 ppm na alimentação para um valor de 50–100 ppm na água permeada, indicando uma rejeição de mais de 95% dos sólidos dissolvidos, com uma alta recuperação de água de 80% em permeado. Da mesma forma, foi observada rejeição completa da cor, de marrom escuro a incolor (transparente), enquanto o teor da demanda química de oxigênio (DQO) foi reduzido de 3.000 a 5.000 mg/L no condensado de MEE para cerca de 1.000 mg/L, indicando remoção de 60% a 80% dependendo da pressão aplicada para superar a alta pressão osmótica do efluente.

Zhao *et al.* (2023) desenvolveram com sucesso uma nova membrana de nanofiltração (NF) de poliamida baseada em aminoácidos por meio de um processo de polimerização interfacial (IP) entre a arginina (Arg) e o cloreto de trimesoil (TMC) em substratos de PES. A superfície hidrofílica com carga negativa e a camada de poliamida ultradelgada (87 nm) conferiram à membrana um alto desempenho de separação. A membrana Arg/TMC ótima exibiu uma permeabilidade ultrarrápida de água pura de 130,4 L m² h⁻¹ bar⁻¹ com alta rejeição de corantes (Congo vermelho: 99,6%, Vermelho Direto 23: 99,0%, Azul Reativo 2: 98,5%, Laranja Reativo 16: 95,2%) e baixa rejeição de sais (3,8% para NaCl e 7,2% para Na₂SO₄). Além disso, a membrana Arg/TMC manteve boas propriedades anti-incrustantes. L-Glutamina e L-Serina também foram utilizadas como monômeros aquosos, confirmando a universalidade dos aminoácidos na preparação fácil de membranas NF soltas de alto desempenho.

Lu *et al.* (2020) analisaram a modificação de membranas compostas de filme fino à base de poliamida através de uma nova estratégia combinando amina terciária de superfície e funcionalização zwitteriônica para melhorar as propriedades de separação e anti-deposição de corante. Verificou-se que o enxerto de PEI pode aumentar a razão de rejeição de CaCl₂/NaCl de 0,36 para 3,05, revertendo a carga superficial, com

o sacrifício do coeficiente de permeação de água pura de 9,7 para 8,6 l/m² h bar. A subsequente incorporação de zwitteriônios sob as condições desejadas pôde elevar o coeficiente de permeação de água pura para um valor mais alto de 12,6 l/m² h bar e aumentar ainda mais a razão de rejeição de CaCl₂/NaCl para 3,11. Além disso, a aaminação terciária de superfície adequada e a funcionalização zwitteriônica podem melhorar significativamente a resistência da membrana à deposição de corantes catiônicos e aniônicos. Os coeficientes de permeação de água da membrana para soluções aquosas de Congo red, Victoria blue B e azul de metileno em estado estacionário foram aumentados em 72,5%, 78,8% e 53,2%, respectivamente, e as taxas de declínio de fluxo relativo foram reduzidas em 80,5%, 80,3% e 79,0%.

Yang *et al.* (2023) desenvolveram um novo monômero diamina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina N-óxido (DNMAO), com uma funcionalidade zwitteriônica derivada do trimetilamina N-óxido (TMAO), para a fabricação de membranas finas compostas de poliamida (TFC) com o objetivo de purificar água contaminada por corantes e recuperar os corantes orgânicos. A membrana ideal, fabricada com uma solução de alimentação de DNMAO a 0,5% em peso, apresenta uma permeabilidade ultrassônica de água pura (PWP) de 37,5 L M⁻² H⁻¹ bar⁻¹, uma excelente rejeição de vermelho Congo (CR) de 99,93% e uma baixa rejeição de cloreto de sódio (NaCl) de 9,3%, o que indica seu desempenho excepcional na separação de corantes/sal. Além disso, durante o teste de purificação e recuperação com misturas de CR/NaCl, é alcançada uma baixa taxa de perda de corante (6,22%) e uma alta taxa de remoção de sal (85,6%). Além disso, a membrana ideal possui um excelente desempenho na prevenção da deposição de corante, com uma taxa de recuperação de fluxo (FRR) de 92,1%.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos artigos estudados desta seção, desenvolvidos com diferentes poliamidas, substratos e processos de fabricação, assim como os resultados de fluxos e rejeição/eficiência.

Tabela 1 - Resumo dos artigos estudados desta seção, desenvolvidos com diferentes poliamidas.

Processo de Aplicação	Substratos	Processo de Obtenção	Fluxos	Rejeição (%)	Referências	
1	Nanofiltração	*Não Informado*	*Não Informado*	Vermelho direto: 41,1, Dispersar azul: 41,3, Vermelho ácido: 21,7, Azul básico 18,6 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Vermelho direto: 100% Dispersar azul: 100% Vermelho ácido: 96,5% Azul básico: 41%	Akbari et al. (2002)
2	Nanofiltração	Polissulfona	Polimerização Interfacial	0,5 a 1,0 m ³ m ⁻² dia ⁻¹	Acima de 99% para Vermelho Direto 75, 80 e 81, e Amarelo Direto 8 e 27	Mo et al. (2008)
3	Nanofiltração	Acetato de celulose e polipiperazina-amida	Inversão de fase e polimerização interfacial	Acetato de celulose 29,2 e polipiperazina-amida 42,5 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Corante Preto Reativo 5: 99,5% NaCl: 66,7%	Yu et al. (2010)
4	Nanofiltração	Polissulfona, Polivinilpirro-lidona em dimetilformamida	Polimerização Interfacial	10–35 mL.m ⁻² .h ⁻¹	Rodamina B e Preto Reativo-5 com 60–97% (sob variação de concentração)	Maurya et al. (2012)
5	Osiose Inversa	Polietersulfona	Inversão de fase	36,95 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	85,0% Sólidos totais dissolvidos, 73,33% Demanda química de oxigênio	Swamy et al. (2013)
6	Nanofiltração	Dodecil sulfonato de sódio, brometo de cetiltrimetil-amônio e Triton X-100	*Não Informado*	50,00 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Dodecil sulfonato de sódio 93%, brometo de cetiltrimetil-amônio 97,5% e Triton X-100 88,5% para Corante amarelo reativo 160	Nathy et al. (2015)
7	Nanofiltração	Dietanolamina	Polimerização Interfacial	Vermelho Congo 78,7, Azul de metila 65,5, Amarelo pôr do sol 74,2, Vermelho neutro 67,4 L m ⁻² h ⁻¹	Vermelho Congo: 99,6%, Azul de metila: 99,8%, Amarelo pôr do sol: 97,5%, Vermelho neutro 81,2%	Liu et al. (2017)

8	Nanofiltração	Polietilenoimina	Polimerização Interfacial	12,80 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Vermelho Congo 59,5% , Azul Victoria B 59,0% e Azul de Metileno 60,5%	Lu et al. (2020)
9	Nanofiltração	4,4- Diaminodifenilmetano e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila	Polimerização Interfacial	36,81 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	95,00% para Corante Vermelho Congo	Yang et al. (2020)
10	Nanofiltração	Polipirrol-nitreto de carbono grafítico	Polimerização Interfacial	78,57 L m ⁻² dia ⁻¹	99,90% para Eriochrom Black	Baig e Waheed (2022)
11	Nanofiltração	Dopamina e polietilenoimina	Autopolimerização Oxidativa	89,00 L m ⁻² h ⁻¹	96,0% para Corante Violeta	Wasim et al. (2022)
12	Osiose Inversa	Polivinilpirrolidona	Polimerização Interfacial	39,00 L m ⁻² h ⁻¹	95,4% Sólidos totais dissolvidos, 91,2% Demanda química de oxigênio	Sekhar et al. (2023)
13	Nanofiltração	Diamina e óxido de trimetilamina	Polimerização Interfacial	37,5 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	99,93% para Corante Vermelho Congo	Yang et al. (2023)
14	Nanofiltração	Arginina e cloreto de trimesoil	Polimerização Interfacial	90,80 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Vermelho Congo: 99,6%, Vermelho Direto 23: 99,0%, Azul Reativo 2: 98,5%, Laranja Reativo 16: 95,2%	Zhao et al. (2023)

Fonte: Autoria própria, 2023.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

5.1.1. Pentóxido de Vanádio

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) utilizado como partícula inorgânica para preparação das membranas híbridas tem o tamanho médio de partícula 0,4-0,6 μm e 100% de pureza, fabricado e comercializado industrialmente pela Vetec Química Fina Ltda.

5.1.2. Fibra Sintética Residual de Poliamida

A matriz polimérica utilizada foi obtida da fibra sintética de poliamida (PA66), proveniente de resíduos descartados de uma indústria produtora de fios de nylon para reforço de pneus e produtos de borracha. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari – BA.

5.1.3. Solvente

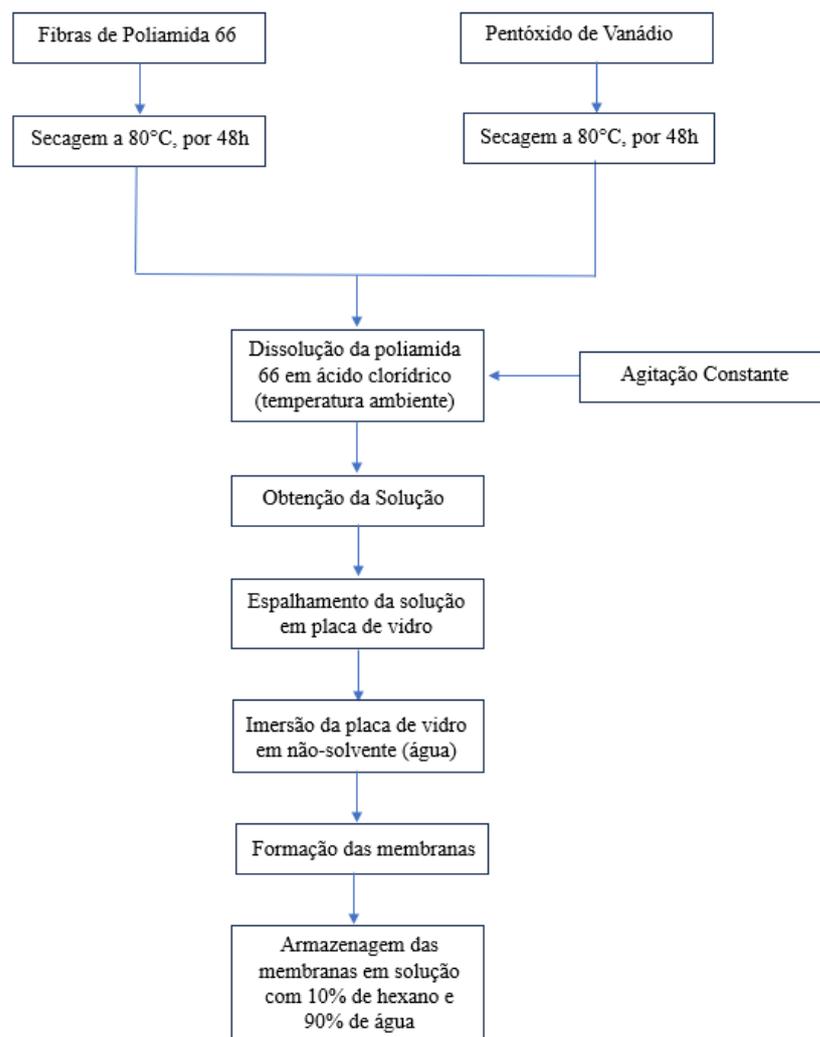
Foi utilizado como solvente o ácido clorídrico – HCl (37%), com massa molar média de $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado e comercializado industrialmente pela Neon Produtos para Laboratório, para solubilizar a poliamida e misturar o inorgânico na solução durante o preparo das membranas.

5.1.4. Método de Produção das Membranas

As fibras sintéticas de PA66 foram secas em uma estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h antes de solubilizá-las em HCl para iniciar a preparação das soluções. Conforme os dados dispostos na Tabela 2, as quantidades de cada material utilizados foram baseadas na literatura, estipulando-se o teor de 20% para os sólidos (V_2O_5 e PA66) e 80% do solvente, a fim de se obter a composição das suspensões para produzir as membranas híbridas com os percentuais em peso de 0%, 1%, 3% e 5% de pentóxido de vanádio. A mistura do óxido e das fibras sintéticas de PA66 em HCl ocorreu de forma gradual e lenta para evitar a formação de aglomerados. A mistura foi auxiliada por agitadores magnéticos por um período de aproximadamente 3 h na temperatura ambiente ($30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade relativa do ar a 65%, conforme esquema apresentado na Figura 12.

As soluções preparadas foram espalhadas com o auxílio de bastões de vidro em placas de vidro, e logo em seguida foram colocadas imediatamente em um banho de água, de forma que as placas ficassem completamente submersas em água na temperatura ambiente (30 ± 2 °C), observada por medição realizada por um termômetro. Todo o procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. As membranas permaneceram no banho até que sua precipitação fosse totalmente concluída. Logo após, foram removidas das placas, lavadas, cortadas no tamanho apropriado para inserção no sistema de medidas de fluxo de água e posteriormente submersas em uma mistura de 10% de hexano com 90% de água com o objetivo de evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes na secagem, pelo fato da água possuir uma maior tensão superficial.

Figura 12 - Fluxograma de preparação das membranas



Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 2 - Composição das membranas híbridas de poliamida e pentóxido de vanádio.

Membranas	PA 66 (g)	HCl (g)	V ₂ O ₅ (g)
PA 66 Pura	10	40	-
PA 66 + 1% de V ₂ O ₅	9,9	40	0,1
PA 66 + 3% de V ₂ O ₅	9,7	40	0,3
PA 66 + 5% de V ₂ O ₅	9,5	40	0,5

Fonte: A autoria própria, 2023.

5.2. Caracterizações

5.2.1. Absorção de Água

A capacidade de absorção de água foi realizada colocando as membranas com diferentes massas em contato com água. O sistema foi mantido a uma temperatura de (24 ± 1) °C. As membranas foram pesadas antes e após 24 h de absorção de água. O experimento foi realizado em triplicata. A porcentagem do conteúdo de água foi medida pela diferença de peso entre as membranas secas e úmidas, expresso através da Equação 2 (BAGHERIPOUR; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2016).

$$\text{Absorção de Água (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100\% \quad (1)$$

Onde W_w e W_d são as massas da membrana úmida e seca, respectivamente. As medições foram feitas e os valores médios serão relatados para minimizar os erros. Esse ensaio foi realizado no LACAM/CETENS/UFRB.

5.2.2. Porosidade

A porosidade foi determinada pela imersão das membranas em água durante 24 horas. Foi levada em consideração a massa inicial da membrana, a massa absorvida da água, o volume relativo da membrana e a densidade do líquido penetrante que é a água. O experimento foi realizado em triplicata, expresso pela Equação 3 (EBRAHIMI; KUJAWSKI; FATYEYEVA, 2022).

$$\varepsilon = \left[\frac{(W_w - W_d)}{V_m \cdot \rho_a} \right] \quad (2)$$

Onde W_w e W_d são as massas da membrana úmida e seca, respectivamente; $V_m(cm^3)$ é o volume da membrana e $\rho_a(g.cm^{-3})$ a densidade da água em 25°C. Esse ensaio foi realizado no LACAM/CETENS/UFRB.

5.2.3. Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato (AC) das membranas foram realizadas em um Medidor de Ângulo de Contato, fabricado pela Alcalitech Fabricação de Aparelhos e Equipamentos de Medida, Modelo AGC 001. O método usado foi o da gota séssil por meio de um dosador micrométrico manual. A imagem da gota foi captada pela câmera embutida no equipamento, e os valores medidos com o auxílio de um software. O ângulo de contato foi definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Os ângulos de contatos foram obtidos no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (LAPECA/DESA/CCT/UEPB).

5.2.4. Ponto de Bolha

O método do ponto de bolha que foi utilizado para medir poros com tamanho acima de 50 nm é padronizado pela ASTM INTERNATIONAL F316-03 (2014) e com isso foi possível obter o raio máximo dos poros presente na membrana. O método consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás (Ar ou N₂) através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido.

Este ensaio foi realizado no LACAM/CETENS/UFRB. O raio máximo dos poros por meio do teste do ponto de bolha pode ser determinado através da Equação 1 (EBRAHIMI; KUJAWSKI; FATYEYEVA, 2022).

$$Rp_{m\acute{a}x} = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\Delta P} \quad (3)$$

Onde, $Rp_{m\acute{a}x}$ é o raio do poro, admitindo que possua forma cilíndrica; σ é a tensão superficial; θ é o ângulo de contato e ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana.

5.2.5. Microscopia Óptica

Para análise da superfície da membrana e verificação da dissolução e dispersão dos materiais foi utilizado um microscópio ótico digital USB com resolução de 2000MP e ampliação de 1000X da marca Nova Digital. A obtenção das imagens foi feita no LACAM/CETENS/UFRB.

5.2.6. Medidas de Fluxo

Para os ensaios de medidas de fluxo (direto) contínuo da água, utilizou-se uma célula de filtração perpendicular, acoplada a um sistema de filtração, utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade na pressão de 1,0 bar. As coletas do permeado aconteceram num intervalo de 1 min, por um período total de 60 min para cada membrana, totalizando 60 coletas. As medidas de fluxo dos efluentes foram realizadas na mesma célula de filtração perpendicular. 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 do contaminante presente no efluente. As medidas de fluxo da água foram realizadas no LACAM/CETENS/UFRB.

O desempenho das membranas pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para as membranas híbridas com suas respectivas variações será determinado através da Equação 4.

$$J = \frac{\text{Volume do Permeado (L)}}{\text{Tempo (h)} \times \text{Área da Membrana (m}^2\text{)}} \quad (4)$$

5.2.7. Raio Médio de Poros

A Equação utilizada para encontrar o Raio Médio dos Poros é a Guerout-Efford-Ferry (BAGHERIPOUR; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2016), em que η é viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4}$ Pa.s); l é a espessura média de cada membrana (m), que foi mensurada usando um micrometro Asimetro Outside MIC; Q é o fluxo do permeado em

(m³.s⁻¹); ϵ é a porosidade (adimensional) determinada pela Equação 4 ; P é a pressão de operação transmembrana (Pa) e A se trata da área da membrana (m²), podendo ser visualizada a Equação 5.

$$\text{Raio Médio de Poros} = \sqrt{\frac{8\eta l Q(2,9-1,75\epsilon)}{\epsilon P A}} \quad (5)$$

5.2.8. Condutividade Elétrica, PH e Turbidez

Para formulação do efluente foi utilizado o corante vermelho (Tupy Azul Marinho 23), que possui em sua composição química Corante Direto (orgânico), Cloreto de Sódio e Tensoativo. Tem valores para pH neutro, porém quando dissolvido em água apresenta pH entre 6 e 10,5 (g.L⁻¹) Para análise da condutividade, pH e turbidez foram utilizados respectivamente um condutivímetro da marca ION, um pHmetro da marca INSTRUTHERM e um turbidímetro da marca Policontrol AP2000. Para o parâmetro físico-químico do efluente foi analisado a turbidez. A metodologia utilizada para obter a turbidez dos efluentes e dos permeados está preconizada no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, através do uso um turbidímetro (BAIRD, EATON e RICE, 2017).

5.2.9. Corante Têxtil

O corante têxtil utilizado para produção do efluente sintético é o corante comercial Tupy Azul Marinho 23. É um corante de composição orgânica, sólido, tendo o seu pH, em média, neutro (quando dissolvido em água quente), não apresenta odor e não apresenta característica tóxica. O corante é indicado para tingir tecidos ou fibras de algodão, linho, sisal, rami, rayon-viscose e mesclas. Foi formulada uma concentração de 500 mg.L⁻¹ (500 ppm) para ser utilizada nos ensaios.

5.2.10. Concentração do Corante

As concentrações de corante no permeado foram determinadas por análises de absorvância usando um espectrofotômetro UV-vis KASUAKI, modelo IL – 593 – BI. Inicialmente foi levantada uma curva analítica (calibração) para diferentes concentrações do corante. As medidas de absorvância foram realizadas no

5.2.11. Coeficiente de Rejeição das Membranas

A seletividade das membranas foi estimada pelo coeficiente de rejeição (R%) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações do corante no permeado (CP) e na alimentação (C0) expresso através da Equação 6.

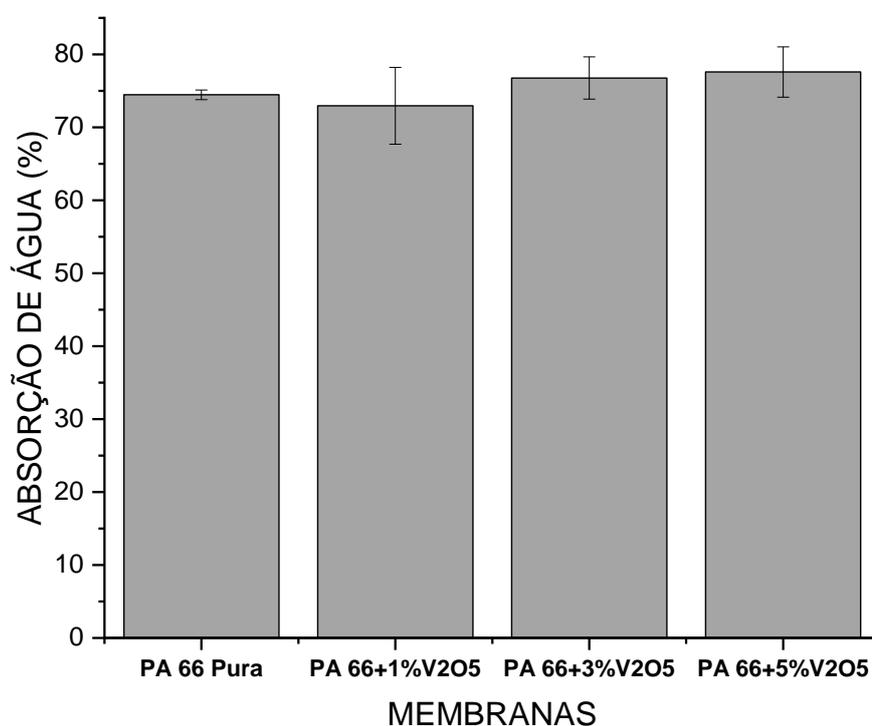
$$R (\%) = \left[\frac{C_p - C_o}{C_o} \right] X 100\% \quad (6)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Absorção de Água

A caracterização absorção de água em uma membrana tem como intuito avaliar a capacidade de absorver água, mensurando a quantidade de água absorvida pela membrana quando imersa em água destilada à temperatura ambiente em intervalos de tempo diferentes, assim como analisar a perda total de massa após o período de imersão (BENAVIDES et al., 2015; BAGHERIPOU, MOGHADASSI e HOSSEINI, 2016; LIU et al., 2019). Os resultados da absorção de água dependem principalmente da porosidade das membranas. Portanto, o aumento da porosidade aumenta a sua capacidade de absorção de água (NAYAK *et al.*, 2017). A Figura 13 apresenta a absorção de água das membranas.

Figura 13 - Absorção de água das membranas.



Fonte: Autoria própria, 2023.

De maneira geral, constatou-se a partir da Figura 13 que ocorreu uma elevação na capacidade de absorção de água ao introduzir um maior percentual de V_2O_5 na composição das membranas, pois compostos iônicos como o V_2O_5 tem a capacidade de interagir com a água devido às forças elétricas entre as moléculas de água e os íons presentes no composto. O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é um composto que exhibe propriedades de hidrofiliçidade devido à presença de grupos funcionais específicos em sua estrutura molecular. A hidrofiliçidade é atribuída à presença de oxigênios ligados ao átomo de vanádio na molécula formando grupos o-x-o ($O=V=O$) que possuem interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, resultando em uma boa solubilidade e interação com a água (DEKA et al., 2023).

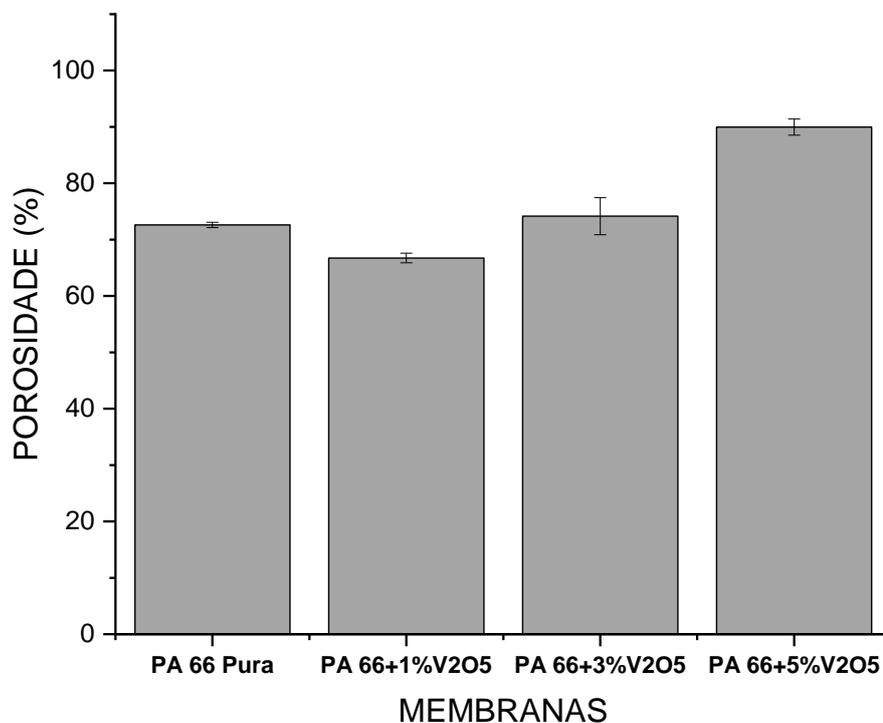
Pode-se observar que o aumento de água absorvida nas membranas híbridas com 3% e 5% em peso de V_2O_5 foram os valores de porcentagem respectivos de 76,76%, e 77,58% o que pode estar relacionado a uma distribuição mais uniforme das partículas de V_2O_5 na sua estrutura superficial e transversal e, por ser um óxido hidrofílico, favoreceu a absorção de água. Enquanto que, a composição PA66/1% de V_2O_5 teve o percentual de absorção de água reduzido comparado à membrana de composição PA 66 Pura o que pode estar relacionado a aglomerados de partículas do óxido utilizado que pode reduzir a eficiência da absorção por não estar dissociado/misturado de forma homogênea junto ao polímero impactando assim negativamente na propriedade. Em relação à membrana de PA66 Pura, esta apresentou uma absorção de água de valor próximo às membranas híbridas, devido às características hidrofílicas desse material polimérico.

6.2. Porosidade

A porosidade de uma membrana preparada pelo método de imersão-precipitação depende principalmente da etapa da separação de fases. Esta etapa determina a morfologia, a quantidade e a disposição dos poros, pois, durante a inversão de fases, o filme de solução polimérica moldado sobre o substrato de vidro é submerso no não-solvente (banho de água), provocando uma separação de fases no sistema. Desta forma a fase que estiver rica em polímero dará origem à parte estrutural da membrana e a fase em que há a predominância do solvente dará origem aos poros da membrana. Uma alta porosidade em membranas hidrofílicas reflete no fluxo de efluente durante a etapa de tratamento, retendo mais partículas indesejáveis e permeando uma maior quantidade de água limpa (LI et al., 2009, POLETTO et al., 2011; URPER-BAYRAM et al., 2020).

A Figura 14 apresenta os valores de porosidade das membranas produzidas baseados em seus respectivos valores de absorção de água.

Figura 14 - Porosidade das membranas.



Fonte: Autoria própria, 2023.

De acordo com a Figura 14 foi visto que a membrana PA66 pura apresentou porosidade de 72,60%, a membrana PA 66/1% de V_2O_5 exibiu porosidade de 66,74%, a membrana PA 66/3% de V_2O_5 apresentou 74,10% de porosidade e a membrana PA 66/5% de V_2O_5 com 89,97% de porosidade. Os maiores percentuais de porosidade foram encontrados quando o teor de V_2O_5 foi de 3% e destacadamente 5%, logo, os resultados estão corroborando com os encontrados na avaliação da absorção de água, indo de encontro a teoria já que a absorção de água está ligada ao cálculo da porosidade da membrana. É possível relacionar também os resultados do raio máximo de poros das membranas a porosidade apesar de seus cálculos não estarem correlacionados. O raio máximo de poros da membrana de PA 66/3% de V_2O_5 foi maior que a da membrana PA 66/5% de V_2O_5 mas o resultado da porosidade foi inverso. Isto pode ser explicado devido ao fato que quanto maior o raio máximo dos poros, lembrando que os poros não

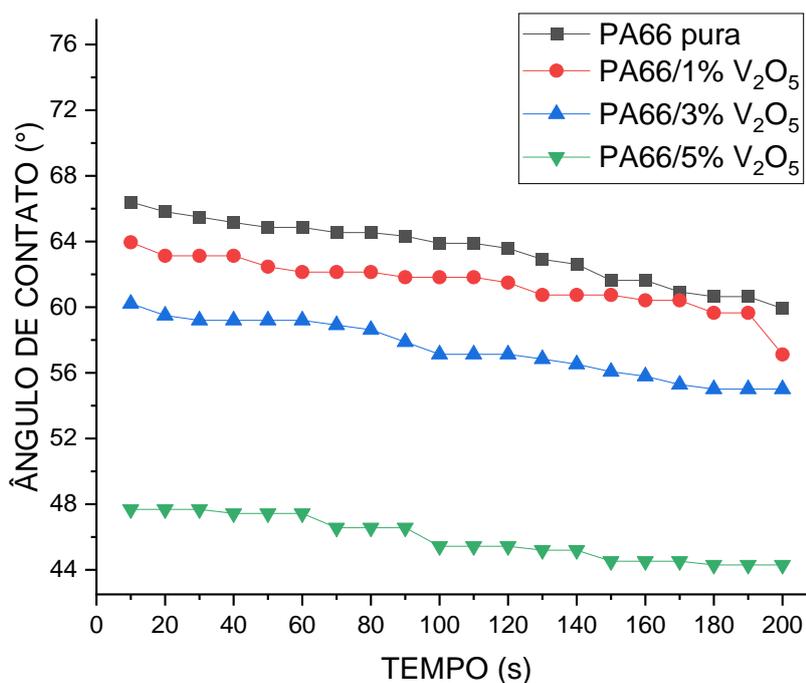
possuem o mesmo tamanho, menor será a quantidade de poros existente na membrana que esta intrinsecamente ligada a porosidade. Assim a membrana que possui poros menores terá espaço para mais poros o que significa que possui uma porosidade maior.

6.3. Ângulo de Contato (AC)

Para a caracterização da hidrofilicidade/hidrofobicidade de membranas, utilizou-se a medida do ângulo de contato (θ) (AC) pelo procedimento da gota séssil. Uma superfície é hidrofílica quando o AC é menor que 90° e hidrofóbica a partir de 90° , super hidrofílica quando se aproxima de 0° e superhidrofóbica acima de 150° (SONG e FAN, 2021).

Uma membrana com superfície rugosa tenderá a absorver a gota do líquido, resultando na retração da gota, produzindo valores de AC mais baixos, a membrana com superfície lisa não permite a penetração total da gota, levando ao espalhamento da gota, produzindo valores mais altos de AC (ROSSI, ROSSI e REALDON, 2020). Na Figuras 15 e Tabela 3 pode-se observar os ângulos de contato das membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de V_2O_5 . A partir destas foi constatado que todas as membranas possuíam uma superfície hidrofílica, considerando que todos os ângulos foram na faixa de $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$.

Figura 15: Ângulo de contato das membranas com água.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 3: Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de V₂O₅, nos tempos: t = 20 s, t = 60 s, t = 100 s, t = 140 s e t = 180 s.

Tempo (s)	PA 66 Pura	PA66/1%V ₂ O ₅	PA66/3%V ₂ O ₅	PA66/5%V ₂ O ₅
20	65,81	63,13	59,49	47,68
60	64,86	62,14	59,20	47,43
100	63,89	61,82	57,13	45,43
140	62,61	60,74	56,52	45,19
180	60,64	59,65	55,01	44,29

Fonte: Autoria própria, 2023.

A adição de diferentes percentuais de V₂O₅ nas soluções poliméricas proporcionou valores de ângulos de contato menores em relação à membrana PA66 pura; quanto maior foi a porcentagem inserida do óxido na solução menor foi o ângulo de contato. Isto ocorreu possivelmente devido a formação de uma estrutura morfológica com superfície mais rugosa nas membranas híbridas e ao caráter hidrofílico do V₂O₅ que se estabelece a partir da natureza iônica de suas ligações, aliada a hidrofilicidade da PA66, resultando na sinergia entre essas características dos componentes individuais.

De maneira geral, os menores valores de ângulos de contato foram obtidos para a membrana de PA66 com 5% de V₂O₅, sendo esta a membrana com maior hidrofilicidade, ou seja, tende a apresentar melhor permeabilidade e, conseqüentemente, maior fluxo permeado.

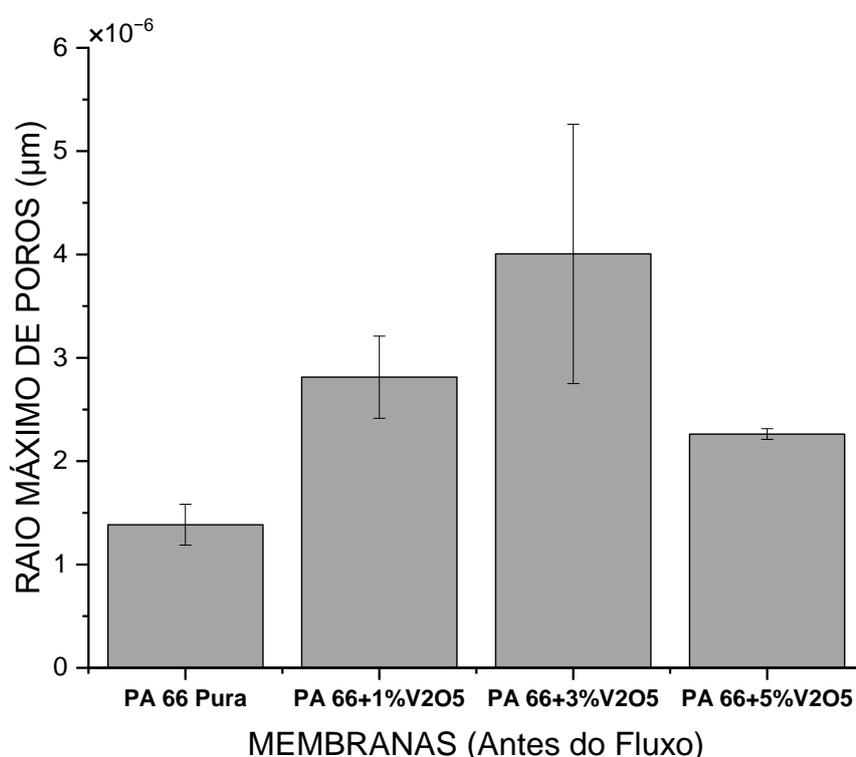
6.4. Raio Máximo de Poros

As membranas poliméricas microporosas possuem um tamanho de poros variando entre 0,1-10 µm. A seletividade da retenção ou passagem de solutos depende do tamanho dos poros das membranas e da sua distribuição superficial, ou seja, menores ou maiores partículas serão transportadas de acordo com as dimensões dos espaços vazios. Para determinação do raio máximo de poros de uma membrana pode ser aplicado o método do ponto de bolha, que consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar gás (ar ou nitrogênio), através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido (FENG et al., 2004).

Através da fórmula de $Rp_{máx}$ (Equação 1) foi possível encontrar o raio máximo dos poros. A membrana PA66 pura possui um tamanho máximo de poros ($1,38 \pm 0,20$) µm, a PA66/1% de V₂O₅ possui 2,81 µm e desvio padrão de $\pm 0,40$, a PA 66/3% de V₂O₅ possui 4,01 µm com desvio padrão de $\pm 1,25$ e a membrana PA66/5% de V₂O₅ possui 2,26 µm com desvio padrão de $\pm 0,05$ como apresenta a Figura 16. Nota-se que

todas as membranas que tiveram adição dos óxidos tiveram maiores valores de raio máximo de poros (levando em consideração os valores dos desvios padrão) em comparação a membrana de PA66 pura, ou seja, o aumento no valor do raio dos poros leva a concluir que o pentóxido de vanádio está atuando como um agente porogênico na membrana, melhorando consequentemente a permeabilidade da membrana e a resistência ao fluxo mesmo operando em escala micrométrica (CHANG et al., 2013; BO et al., 2009; CHANG et al., 2010; EBRAHIMI et al., 2022).

Figura 16 - Raio máximo dos poros das membranas antes do fluxo.



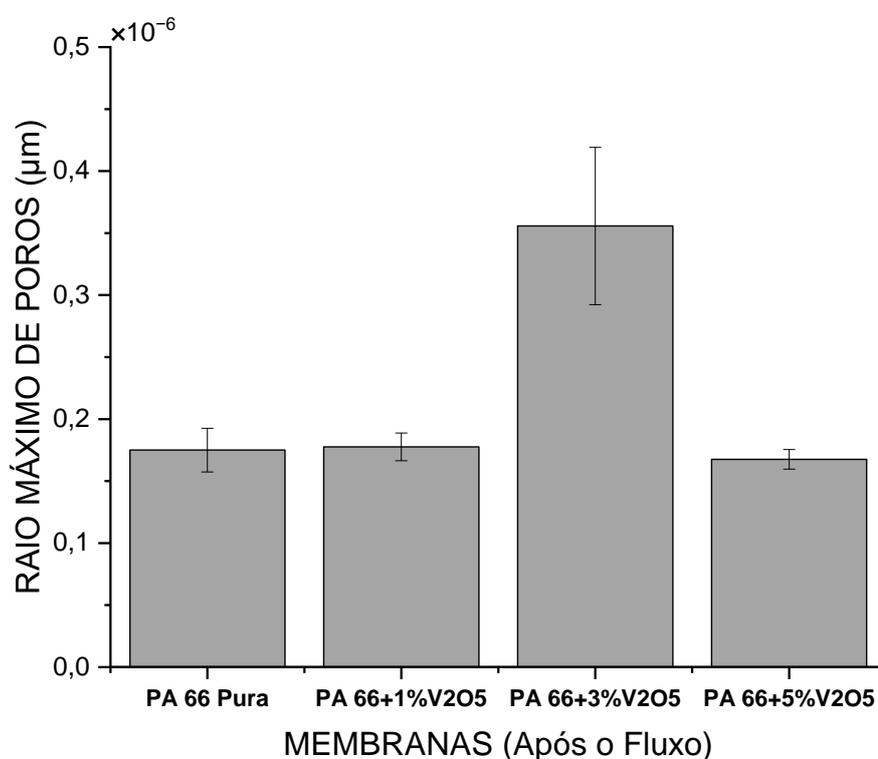
Fonte: Autoria própria, 2023.

Foi realizado novamente o teste do ponto de bolha nas membranas já utilizadas no sistema de fluxo para verificar seu comportamento no quesito raio máximo de poros. Como apresenta a Figura 17, é possível verificar que em todas as membranas, o raio máximo diminuiu devido ao entupimento causado pelo corante que foi retido no sistema de fluxo o que confirma a teoria de perda de eficiência de acordo com o passar do tempo em uso sem que haja um procedimento adicional de limpeza e retrolavagem destas membranas para uso posterior.

A retrolavagem é um processo atraente que vem sendo cada vez mais estudado, nos últimos anos há uma série de estudos realizados para avaliar a redução da incrustação das membranas e a melhoria da eficiência (CHANG et al., 2017).

É possível verificar que mesmo com acúmulo de corante em seus poros a membrana de PA 66/3% de V_2O_5 permaneceu com um maior tamanho de poros comparado as demais membranas como também foi verificado na análise antes do fluxo.

Figura 17 - Raio máximo dos poros das membranas depois do fluxo.



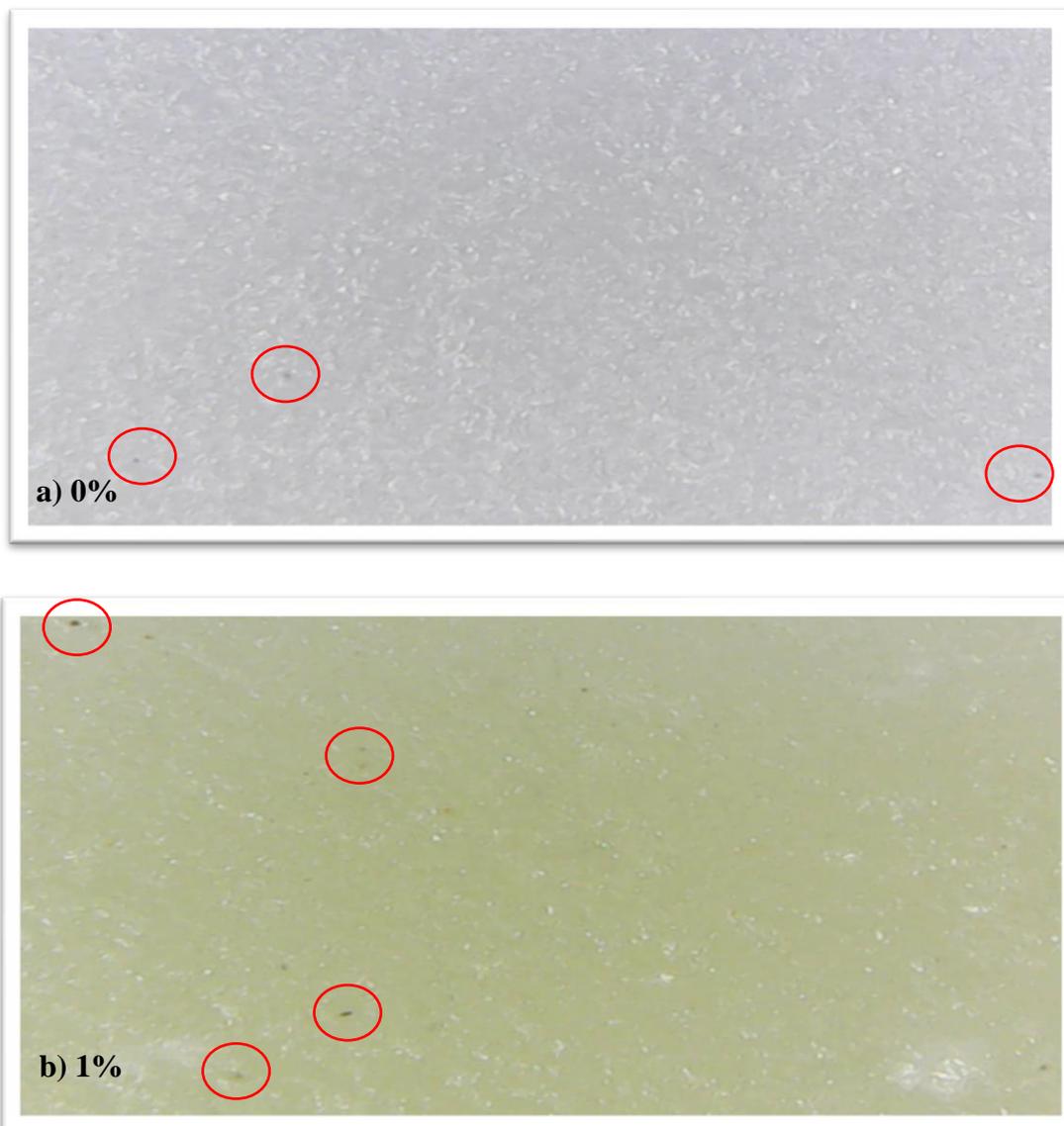
Fonte: Autoria própria, 2023.

6.5. Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica tem como principal objetivo analisar superficialmente o material a fim de se obter informações como dispersão, dissolução, clivagem, entre outras. As membranas híbridas produzidas foram analisadas por MO na escala de 1000x e as imagens estão apresentadas na Figura 18 (a), (b), (c) e (d).

A partir da Figura 18 foi possível verificar em todas as imagens pontos pretos mesmo na membrana sem a presença do óxido, levando a sugerir que seja alguma impureza proveniente da própria poliamida apesar de não estar visível macroscopicamente. Em todas as imagens também é possível perceber a presença de traços brancos por toda a imagem que representa a presença da poliamida que não foi completamente dissolvida. Em específico, nas imagens (b) e (d) foram observados pontos alaranjados que destoam do resto das membranas e que estão bastante visíveis, pois, são provenientes de aglomerados de partículas do pentóxido de vanádio.

Figura 18 - MO das membranas: (a) Pura, (b) 1% de V_2O_5 , (c) 3% de V_2O_5 , (d) 5% de V_2O_5 .





Fonte: Autorial própria, 2023.

6.6. Fluxo Permeado

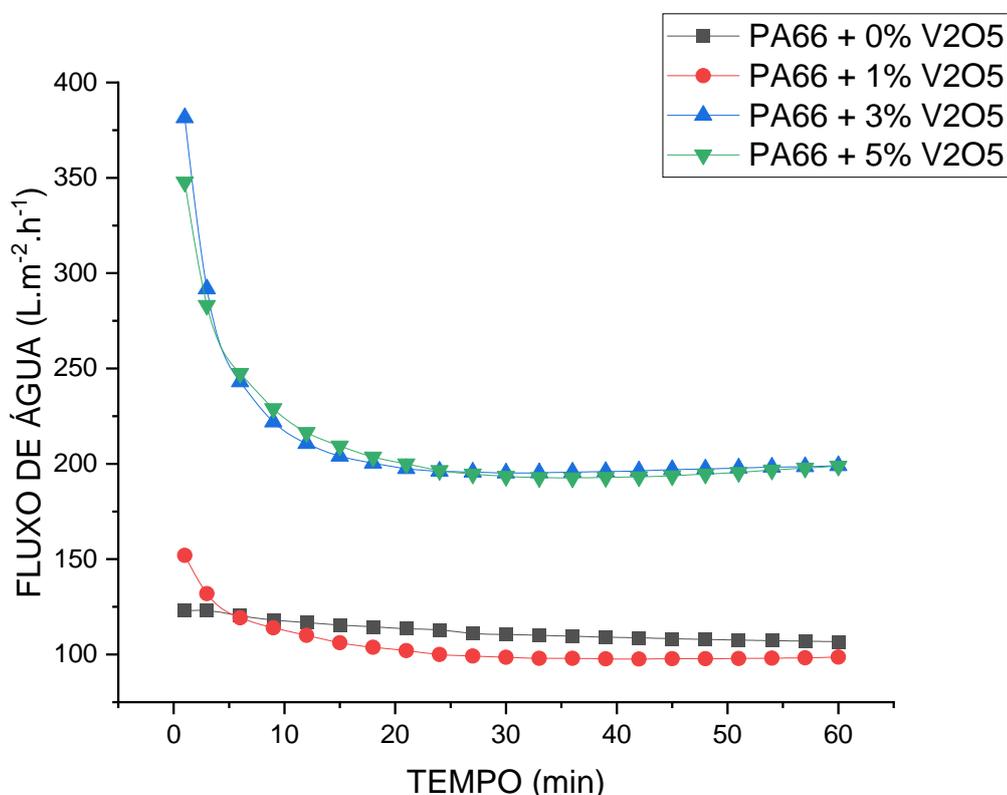
6.6.1. Fluxo Permeado com Água

O transporte de massa, também conhecido como fluxo está intimamente ligado à permeabilidade, composição da membrana e tamanho dos poros. Por outro lado, a permeabilidade de uma membrana determina a quantidade de soluto e solvente que pode ser transportada através dela, impulsionada por uma força motriz (YANG, WANG e ZHANG, 2017; ZHAO et al., 2021).

Membranas com estruturas assimétricas e abertas tendem a possuir um alto fluxo de permeado, o que diminui à medida que a simetria da membrana aumenta (BALLINAS, TORRAS e GARCIA-VALLS, 2004).

A Figura 19 apresenta as curvas das medidas de fluxo feitas com água para as membranas de PA66 Pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de V_2O_5 . Pode-se perceber que as membranas apresentaram uma queda acentuada no fluxo durante a fase inicial do experimento nas composições com adição de 3% e 5% de V_2O_5 . Essa queda ocorre até a estabilização do fluxo, entre 20 a 30 minutos de experimento. Essa diminuição na permeabilidade da membrana pode ser explicada pelo processo de inchamento da membrana, que está associado às características hidrofílicas dos materiais que a compõem, a poliamida e o pentóxido de vanádio. A redução da permeabilidade ocorre possivelmente devido à compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou ao inchaço nas membranas. Quando a membrana é exposta à água, ocorre uma diminuição gradual dos poros, reduzindo consequentemente sua permeabilidade (SANTOS FILHO, 2019).

Figura 19 - Fluxo permeado de água, na pressão de 1 bar.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Para auxiliar na interpretação da Figura 19, montou-se a Tabela 4, que contém valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais. A partir da análise da Figura 21 e da Tabela 5, pode-se perceber que a adição de V_2O_5 melhorou permeabilidade da membrana, substancialmente nas porcentagens de 3% e 5%. Outro ponto interessante que pode ser observado na análise dos dados da Tabela 4 é que a membrana que obteve os maiores valores de fluxo foi à membrana de PA66/3% V_2O_5 , enquanto a membrana de PA66/5% V_2O_5 obteve valores iniciais de fluxo abaixo da composição com 3%, mas, da metade para o final do fluxo aproximadamente se igualam.

Isto pode ser explicado pela formação de aglomerados do pentóxido de vanádio, que atuam como barreiras físicas ao longo das seções transversais, reduzindo a passagem do permeado na membrana com maior concentração de V_2O_5 . Já a composição de PA66/1% V_2O_5 tem uma perceptível pequena elevação no fluxo em comparação à membrana de PA66 Pura.

Tabela 4 - Valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais das membranas.

Membranas	Pressão (Bar)	Fluxo Inicial ($L.m^{-2}.h^{-1}$) (1 min)	Fluxo	
			Estabilizado ($L.m^{-2}.h^{-1}$) (30 min)	Fluxo Final ($L.m^{-2}.h^{-1}$) (60 min)
PA 66 Pura	1,0	122,99	110,51	106,72
PA 66 + 1% de V_2O_5	1,0	152,01	98,58	98,60
PA 66 + 3% de V_2O_5	1,0	381,55	195,16	199,05
PA 66 + 5% de V_2O_5	1,0	347,76	193,43	198,75

Fonte: Autoria própria, 2023.

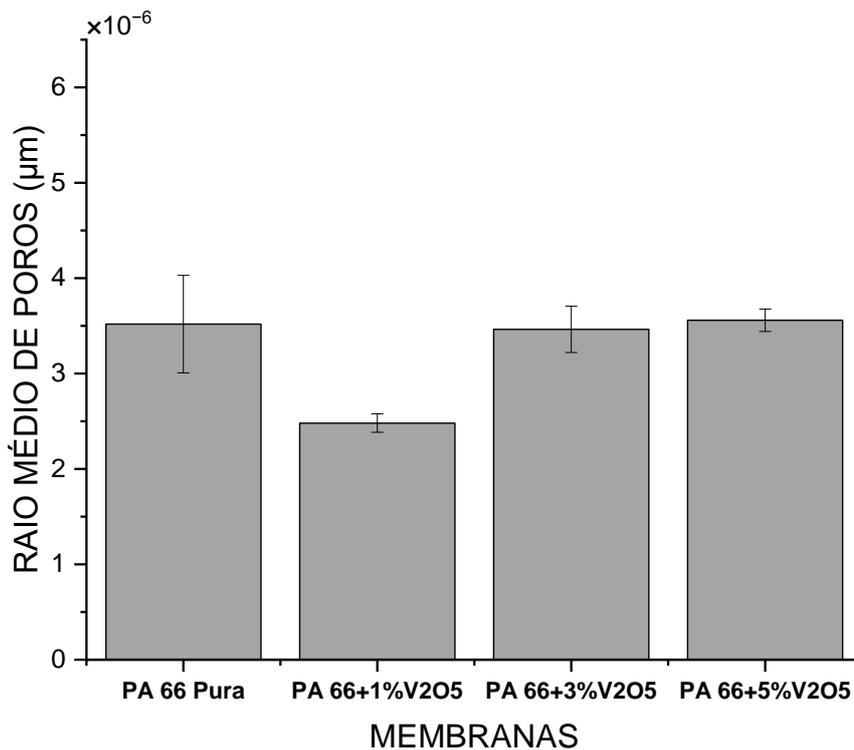
6.6.2. Raio Médio de Poros

Por meio da fórmula de Guerout–Elford–Ferry foi possível encontrar o raio médio de poros. A membrana PA66 pura obteve um tamanho médio de poros de $(3,51 \pm 0,51)$ μm , a composição de PA66/1% de V_2O_5 possui o tamanho médio de poros de 2,48 μm e desvio padrão de $\pm 0,97$.

A membrana PA 66/3% de V_2O_5 obteve um tamanho médio de poros de $(3,46 \pm 0,24)$ μm , enquanto que a membrana PA66/5% de V_2O_5 $3,56 \mu\text{m}$ com desvio padrão de $\pm 0,12$ como apresenta a Figura 20.

Verifica-se que as membranas da composição PA66/1% de V_2O_5 obtiveram menores valores para o raio médio de poros em comparação com a composição PA 66 Pura; isto pode estar intrinsecamente ligado à relação entre a porosidade e o tamanho dos poros, quanto mais porosa for uma membrana, menor será o tamanho dos seus poros e vice-versa, como também pode estar relacionada a aglomeração de partículas do polímero ou do óxido, que causa um bloqueio parcial dos poros e, conseqüentemente, a diminuição do tamanho dos poros. Já na composição PA 66/5% de V_2O_5 houve um pequeno aumento dos raios médios dos poros em relação à composição de PA 66 Pura.

Figura 20 – Raio médio de poros das membranas.

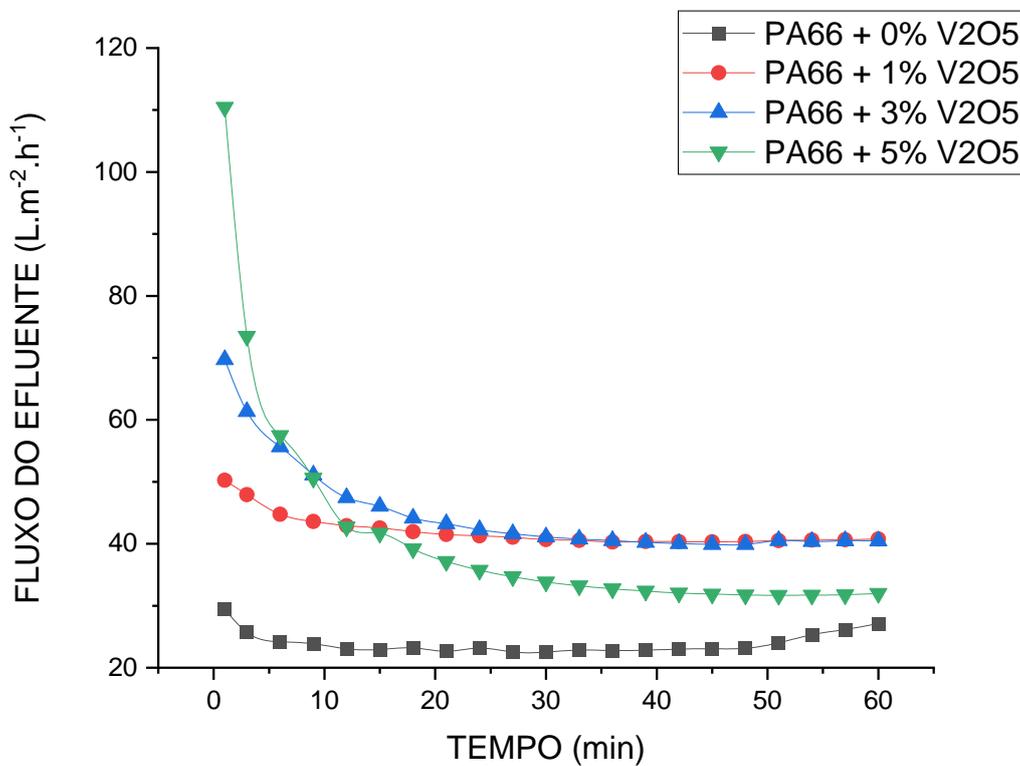


Fonte: Autoria própria, 2023.

6.6.3. Fluxo Permeado com Corante

A Figura 21 apresenta 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 V_2O_5 , na pressão de 1 bar, em função do tempo. A remoção do poluente de acordo com o aumento da concentração de corante no efluente pode ser ilustrada por meio das condições das membranas após o uso nos ensaios de fluxo. A Tabela 5 contém valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais dos efluentes.

Figura 21 - Fluxo permeado de corante, na pressão de 1 bar.



Fonte: Autoria própria, 2023.

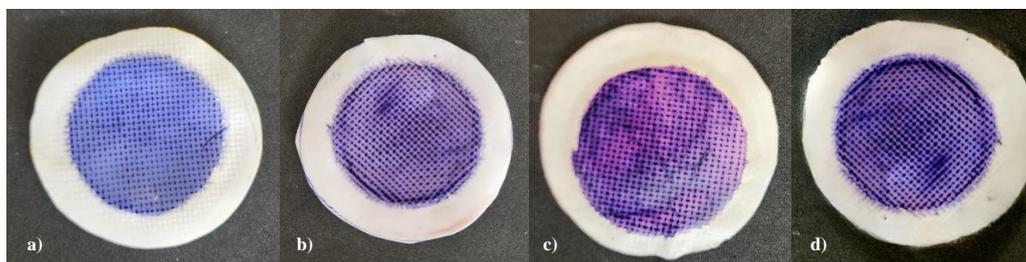
Tabela 5 - Valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais das membranas.

Membranas	Pressão (Bar)	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹) (1 min)	Fluxo	
			Estabilizado (L.m ⁻² .h ⁻¹) (30 min)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹) (60 min)
PA 66 Pura	1,0	29,45	22,52	27,13
PA 66 + 1% de V ₂ O ₅	1,0	50,24	40,69	40,76
PA 66 + 3% de V ₂ O ₅	1,0	69,73	41,11	40,46
PA 66 + 5% de V ₂ O ₅	1,0	110,44	33,84	32,01

Fonte: Autoria própria, 2023.

Nota-se a partir da Figura 21 e da Tabela 5 que o aumento no percentual do óxido impacta positivamente no fluxo aumentando-o, corroborando com a característica hidrofílica do V₂O₅. Quanto maior foi o percentual adicionado do óxido na solução maior foi o fluxo inicial. Há uma queda acentuada no início do fluxo principalmente nas adições de 3% e 5% de V₂O₅ que possuem maior concentração do permeado constatado e que pode ser explicado pelo processo de inchamento da membrana, que está associado às características hidrofílicas dos materiais que a compõem (a poliamida e o pentóxido de vanádio) e devido ao acúmulo do corante do efluente na membrana que, irá entupir os poros mais e mais gradualmente no decorrer do tempo, formando o *fouling* na sua camada superficial, como exemplifica a Figura 22.

Figura 22 – Membranas após o procedimento de microfiltração com apresentação visual do corante retido na concentração de 500 ppm nas membranas a) PA 66 Pura, b) PA 66/1% de V₂O₅, c) PA 66/3% de V₂O₅ e d) PA 66/5% de V₂O₅.



Fonte: Autoria própria, 2023.

6.7. Condutividade Elétrica, PH e Turbidez

6.7.1 PH

O teor de acidez medido pelo pH pode afetar a estrutura química da membrana assim como a sua carga elétrica superficial, fator que influencia a eficiência de remoção de poluentes da membrana. A remoção de corantes em um pH alcalino resulta em uma membrana com maior absorção de água e, por consequência, uma menor permeabilidade com a remoção de particulado mais eficiente (ASKARI, FARHADIAN e RAZMJOU, 2018).

A PORTARIA GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 (BRASIL, 2021) aborda sobre os procedimentos relacionados ao controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, onde se recomenda no sistema de distribuição que o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5.

O pH tem grande influência na solubilidade das substâncias, onde pode ser determinada a presença de componentes mais ou menos tóxicos. A concentração hidrogeniônica pode determinar alcalinidade, neutralidade e acidez de um líquido, o que causaria interferência nos processos de tratamento biológico, físico ou químicos de águas residuárias. Os valores para pH dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L⁻¹, está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - PH dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L⁻¹ (500 ppm).

MEMBRANAS	PH
PA66 Pura	6,74 ± 0,06
PA66 + 1% V₂O₃	6,33 ± 0,06
PA66 + 3% V₂O₃	6,10 ± 0,10
PA66 + 5% V₂O₃	5,64 ± 0,11
Concentração do Corante em 500ppm	7,66 ± 0,11

Fonte: Autoria própria, 2023.

De acordo com o apresentado na Tabela 6, todos os permeados referentes às quatro composições de membranas pertencem à categoria de pH básico (pH < 7) e apresentaram uma redução do pH em relação à análise realizada no efluente com corante. O pH obteve uma variação no conjunto de permeados proveniente do ensaio de

fluxo para a concentração de 500 mg.L⁻¹ (500ppm) de corante na faixa de 5,06 a 6,74.

6.7.2. Condutividade Elétrica

A concentração de sólidos dissolvidos totais em soluções aquosas processadas através de membranas de filtração inclui pequenas quantidades de materiais orgânicos e uma grande quantidade de sais dissolvidos. Entretanto, é importante ressaltar que apenas os sais dissolvidos têm um efeito significativo sobre a condutividade elétrica. A medição da condutividade elétrica pode ser utilizada para estimar a concentração de sólidos dissolvidos totais presentes nas correntes de alimentação e permeado (SANTOS FILHO, 1981).

A solução contendo o corante com concentração de 500 mg.L⁻¹ apresentou condutividade de aproximadamente $985 \pm 1,53 \text{ mS.cm}^{-1}$; este possui em sua composição: Corante orgânico, Cloreto de Sódio e Tensoativo. Os íons são formados quando um sólido, como o sal, é dissolvido em um líquido para formar componentes elétricos com cargas elétricas opostas e a presença de tensoativo na solução também contribui para a formação de íons. Logo, uma solução contendo esses componentes químicos, que formam o corante, terão partículas de íons livres por todo fluido, onde são capazes de transportar e transmitir uma corrente elétrica (FORTE et al., 2019).

Podemos observar na Tabela 7, que o processo de filtração envolvendo as membranas aumentou a condutividade da solução, o que pode ter ocorrido devido a resíduos resultantes da dissociação do ácido clorídrico que ocasiona a liberação de íons H⁺ transferindo para a amostra do permeado, durante o ensaio de fluxo já que a alteração ocorre também na amostra que não possui a adição do óxido (SANTOS FILHO, 1981).

Tabela 7 - Condutividade dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L⁻¹ (500 ppm).

MEMBRANAS	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS.cm⁻¹)
PA66 Pura	1448 ± 2,00
PA66 + 1% V₂O₃	1498 ± 2,00
PA66 + 3% V₂O₃	1443 ± 3,61
PA66 + 5% V₂O₃	1475 ± 2,52
Concentração do Corante em 500ppm	985 ± 1,53

Fonte: Aatoria própria, 2023.

6.7.3. Turbidez

A turbidez mensura os sólidos suspensos que afetam a transparência de uma solução e a eficiência da purificação de água. Na Tabela 9 têm-se os valores de turbidez do permeado com corante após passagem pelo sistema de fluxo e pode-se observar que as membranas produzidas conseguiram remover com grande eficiência a cor e os sólidos suspensos referente ao corante.

Pode-se observar na Tabela 8, que os permeados, após a filtração das membranas PA66 + 3% V₂O₃, PA66 + 5% V₂O₃, apresentaram menor quantidade de partículas suspensas do corante, enquanto o efluente residual da filtração das membranas de PA66 Pura e PA66 + 1% V₂O₃, demonstraram uma quantidade maior de partículas suspensas. O que indica que as membranas com a composição atrelada ao pentóxido de vanádio tiveram suas propriedades melhoradas, a fim de reduzir a quantidade de partículas a passarem através da membrana.

Os valores obtidos para todas as membranas de turbidez no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 ppm foi inferior a 5,0 NTU, estando abaixo do valor máximo permitido que é de 5,0 NTU e estando de acordo com o Anexo 11 da PORTARIA GM/MS Nº 888, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021).

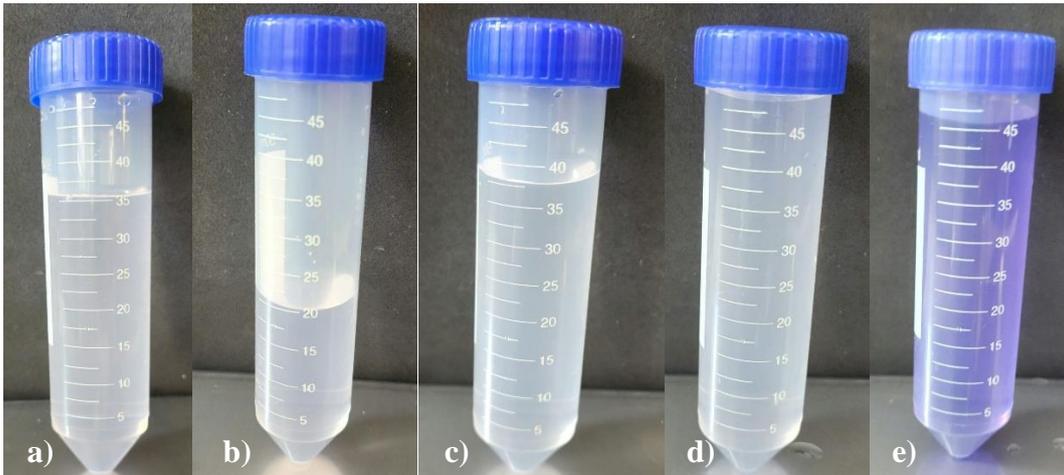
A membrana com melhor desempenho foi a de composição PA66 + 3% V₂O₃ que conseguir remover 59,59% da turbidez do efluente. As imagens dos permeados de acordo com o tipo de membrana utilizada estão apresentadas na Figura 23 e comprova a eficiência das membranas híbridas.

Tabela 8 – Turbidez dos permeados e da solução do corante em 500 mg.L⁻¹ (500 ppm).

MEMBRANAS	TURBIDEZ (NTU)	REMOÇÃO DE TURBIDEZ (%)
PA66 Pura	1,94 ± 0,07	20,82
PA66 + 1% V₂O₃	1,56 ± 0,02	36,33
PA66 + 3% V₂O₃	0,99 ± 0,07	59,59
PA66 + 5% V₂O₃	1,12 ± 0,02	54,28
Concentração do Corante em 500ppm	2,45 ± 0,06	*****

Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 23 – Imagens dos permeados após o fluxo com as membranas: (a) Pura, (b) 1% de V_2O_5 , (c) 3% de V_2O_5 , (d) 5% de V_2O_5 em comparação com (d) o efluente com corante.

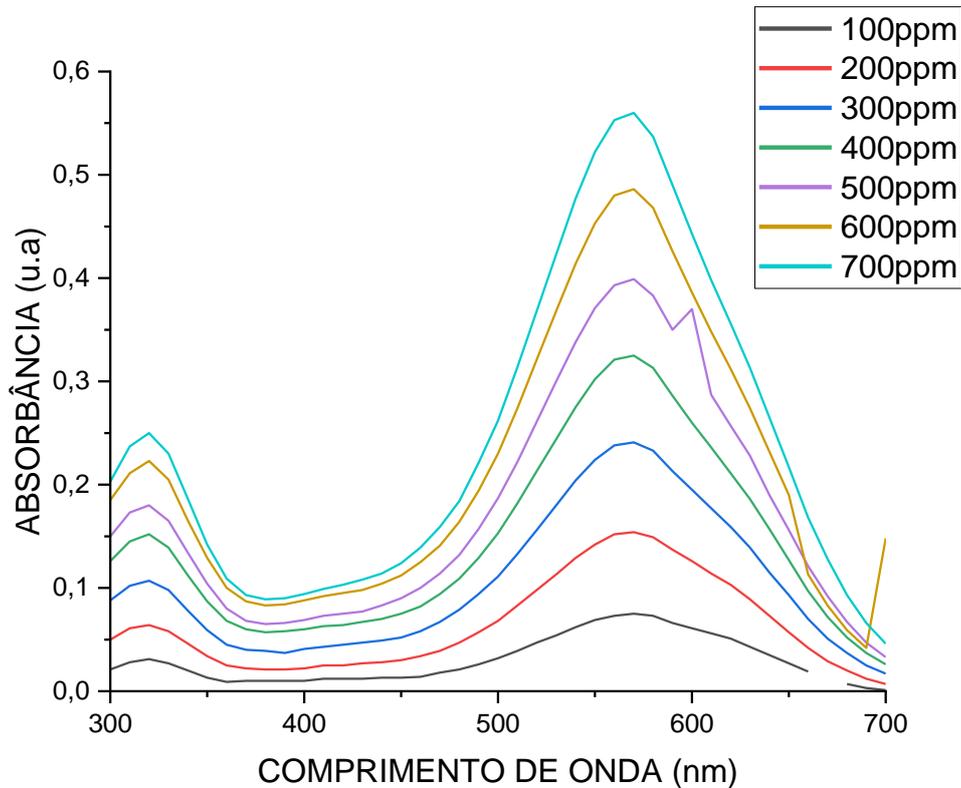


Fonte: Autoria própria, 2023.

6.8. Concentração de Corante no Permeado/Coeficiente de Rejeição

Corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz (COLOUR INDEX, 2023). O comprimento de onda do corante em uso foi determinado através da concentração do corante diluído no efluente e foi possível verificar o quanto resta de corante no efluente após o tratamento. A área de absorção de luz visível para corantes está em um comprimento de onda entre 400-800 nm (SOUZA; ANTUNES; CONCEIÇÃO, 2013; BRITO; PEREIRA, 2013). A faixa que a concentração do corante foi analisada foi de 100 ppm a 700 ppm, o que resultou em um incremento gradual na intensidade da absorbância da espectroscopia de UV-vis, conforme apresenta a Figura 24. Foram traçadas curvas de absorbância a partir de cada amostra de concentração do corante, essas curvas revelam que a banda de absorbância máxima ocorreu em 570 nm, valor que está dentro da faixa característica.

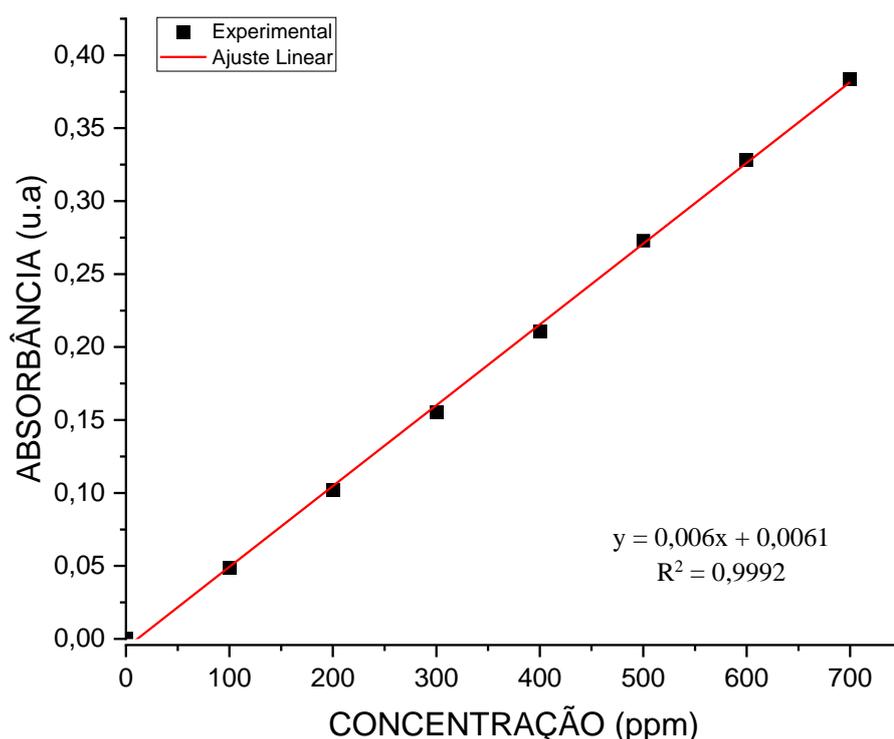
Figura 24 - Espectros de absorção do corante nas concentrações de 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm e 700 ppm.



Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir da curva de calibração de absorbância do corante, em todas as concentrações (100 ppm a 700 ppm), foi possível obter a equação com ajuste linear ($y = 0,006x + 0,0061$), onde y é a concentração de corante e x a absorbância) com (R^2) de 0,999, conforme está apresentado na Figura 25, significando que os resultados de absorbância do corante em cada concentração seguem uma tendência fidedigna.

Figura 25 - Curva de calibração de absorvância do corante.



Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir da equação da reta dada pela curva de calibração, pôde-se encontrar a concentração do corante no permeado correlacionando o comprimento de onda com a leitura da absorvância. Todas as membranas produzidas obtiveram rendimento acima de 99% com concentração final de corante nas amostras de apenas 0,02% com apenas um ciclo de trabalho (ou seja, processo de separação por membrana) como está expondo a Tabela 9.

Tabela 9 – Rendimento das membranas e concentração final de corante no permeado.

Composição das Membranas	Absorvância	Concentração Final mg/L ⁻¹	Rendimento (%)
PA 66 + 0% Pentóxido de Vanádio	0,020	0,1184	99,9763
PA 66 + 1% Pentóxido de Vanádio	0,014	0,1124	99,9775
PA 66 + 3% Pentóxido de Vanádio	0,007	0,1054	99,9789
PA 66 + 5% Pentóxido de Vanádio	0,006	0,1044	99,9791

Fonte: Autoria própria, 2023.

7. CONCLUSÕES

As membranas híbridas planas microporosas de poliamida 66 com pentóxido de vanádio foram obtidas com sucesso pelo método de imersão-precipitação por meio da técnica de inversão de fases.

Com base nos dados obtidos para as caracterizações de capacidade de absorção de água, porosidade, ponto de bolha, raio médio dos poros, ângulo de contato, medidas de fluxo de água e efluente, rendimento (eficiência), condutividade elétrica, pH e turbidez, observou-se que as membranas de PA66/3% de V_2O_5 e PA66/5% de V_2O_5 apresentaram os melhores resultados em comparação aos dados da membrana pura, obtendo os dois resultados bem próximos, comprovando que o V_2O_5 melhorou as características de desempenho das membranas e, todas as membranas produzidas a partir da reutilização da poliamida apresentaram mais de 99% de eficiência na remoção do corante têxtil utilizado.

A membrana de PA66/1% de V_2O_5 ao longo dos testes apresentou em sua maioria resultados iguais ou ligeiramente inferiores a membrana Pura o qual foi associado a aglomeração de partículas do óxido ou a má dissolução do polímero impactando assim nos resultados.

A membrana PA66/5% de V_2O_5 possuiu o melhor desempenho de fluxo com 56,06 L/m².h.bar e o melhor percentual de porosidade de 89,97% confirmando a ação porogênica do V_2O_5 na membrana.

Já a membrana PA66/3% de V_2O_5 se sobressaiu nos resultados de raio máximo de poros, fluxo com e sem corante, condutividade elétrica e turbidez em comparação a membrana PA66/5% de V_2O_5 possivelmente devido a não apresentação de aglomerados de partículas os quais existia na membrana com 5% e melhor dissolução do polímero como foi identificado nas imagens de MO.

Desta forma, por meio das considerações feitas acima pode-se concluir que o V_2O_5 atuou como agente porogênico, promovendo a formação e aumento dos poros das membranas microporosas obtidas sem comprometer os seus rendimentos. Além disso, todas as membranas com V_2O_5 testadas no processo de separação do corante em água, na concentração de 500 ppm, obtiveram uma redução significativa de corante no permeado. Estas atendem aos padrões e às exigências definidos pela estando de acordo

com o Anexo 11 da PORTARIA GM/MS N° 888, do Ministério da Saúde, que determina que o efluente só poderá ser descartado no meio ambiente quando apresentarem uma turbidez máxima permitida no valor de 5,0 NTU.

Por fim, consuma-se a partir dos resultados obtidos que as membranas produzidas são membranas na escala de microfiltração que apresentam potencial para serem utilizadas no tratamento de águas residuais contendo corantes têxteis.

8. REFERÊNCIAS

AKBARI, A., REMIGY, J.C., APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Volume 41, 2002, p. 601-609.

AL-OTHAMAN, A.; DARWISH, N. N.; QASIM, M.; TAWALBEH, M.; DARWISH, N. A.; HILAL, N. Nuclear desalination: a state-of-the-art review. **Desalination**, v. 457, p. 39-61, 2019.

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**. Artiber Editora Ltda. São Paulo, 2010.

AQUINO, A. As Diferenças entre nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose inversa. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano X, ed. 53, 2011.

ARCY, A R. Análise da aplicação de tensoativos naturais e biodegradáveis no processo de lavagem pós tingimento têxtil como alternativa de P+L. 2015. 115 f. **Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2015.

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

ASTM INTERNATIONAL. ASTM F316-03 - Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. **Astm**, v. 03, n. Reapproved 2011, p. 1-7, 2014.

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

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, v. 2: 8, 2013.

BAGHERIPOUR, E.; MOGHADASSI, A. R.; HOSSEINI, S. M. Preparation and Characterization of PES-Blend-Sulfonated PVC Nanofiltration Membranes: Investigation of Polymers Blend Ratio. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 7, p. 2545-2552, 2016.

BAIG, U., WAHEED, A. Fabrication of polypyrrole-graphitic carbon nitride nanocomposite containing hyper-cross-linked polyamide photoresponsive membrane with self-cleaning properties for water decontamination and desalination applications. **Journal of Water Process Engineering**, Volume 47, 2022.

BAIRD, R.B., EATON, A.D. AND RICE, E.W. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition, **APHA (American Public Health Association)/AWWA (American Water Works Association)**, New York, 2017.

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

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

BENAVIDES, R.; OENNING, L. W.; PAULA, M. M. S.; DA SILVA, L. Influence of metal nanoparticles in proton conductivity and water absorption of polymeric membranes for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 48, p. 17413-17420, 2015.

BO, D.; XUANXUAN, Y.; LEIDONG, X.; JINGYE, L.; ZHENGCHI, H.; SIDE, Y.; GUOMING, L.; KANGLONG, S.; QING, H. Microfiltration membranes with pH dependent property prepared from poly(methacrylic acid) grafted polyethersulfone powder, **Journal of Membrane Science**, Volume 330, 2009, p. 363-368.

BRASIL. **Portaria GM/MS de nº 888 de 04 de maio de 2021 do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2021.

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

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ed., Art liber editora Ltda, São Paulo, 2006.

CARRAHER JR., C. E. **Introduction to Polymer Chemistry**. 545 p., 3^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

CHANG, H. H.; CHEN, S. C.; LIN, D. J.; CHENG, L. P. Preparation of bi-continuous Nylon-66 porous membranes by coagulation of incipient dopes in soft non-solvent baths. **Desalination**, v. 313, p. 77–86, 2013.

CHANG, H. H.; YAO, L. C.; LIN, D. J. Preparation of microporous poly(VDF-co-HFP) membranes by template-leaching method. **Separation and Purification Technology**, Volume 72, 2010, p. 156-166.

CHANG, H.; LIANG, H.; QU, F.; LIU, B.; YU, H.; DU, X.; LI, G.; SNYDER, S. A. Hydraulic backwashing for low-pressure membranes in drinking water treatment: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 540, n. May, p. 362–380, 2017.

CHANWALA, J.; KAUSHIK, G.; DAR, M. A.; UPADHYAY S.; AGRAWAL A. Process optimization and enhanced decolorization of textile effluent by *Planococcus* sp. isolated from textile sludge. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p.122-129, 2019. Elsevier BV.

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

COULOR INDEX. Definitions of a dye and a pigment. **Society of Dyers and Colourists e pela American Association of Textile Chemists and Colorists**. Disponível em: < <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment> >. Acesso em novembro de 2023.

DEKA, P.; ROY S.; KONCH, T. J.; BORA, B. R.; GOGOI, R.; NEOG, A. B.; SUNDARARAJAN, K.; SUBBIAH, S.; RAIDONGIA, K. Recovering electrical energy from forward osmosis process through amorphous silicon oxide crosslinked vanadium pentoxide-reduced graphene oxide membrane, **Chemical Engineering Journal**, Volume 469, 2023.

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

DIAS, T. **Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada**. Revista e Portal Meio Filtrante, Ano V, Edição n° 23, 2006.

DINESH, A., RAMADAS, A., ANANTHA, M.S., UMESH, M. K., VENKATESH, K., KUNDU, M., MURALIDHARA, H.B., KUMAR, K. Y. Synergistic behavior of vanadium pentoxide-carbon sphere electrocatalyst towards iron-based redox flow battery and supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, Volume 55, Part A, 2022.

EBRAHIMI, M.; KUJAWSKI, W.; FATYEYEVVA, K. Fabrication of Polyamide-6 Membranes—The Effect of Gelation Time towards Their Morphological, Physical, and Transport Properties. **Membranes**, v. 12, n. 3, 2022.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes. **In: Journal of Membrane Science**. EUA, v. 280, n. 77, p. 659-665, 2006.

EZZATI, A.; GOROUHI, E.; MOHAMMADI, T. Separation of water in oil emulsions using microfiltration. **Desalination**, Desalination and the Environment. v. 185, n. 1, p. 371-382, 2005.

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.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. The state of food and agriculture, 2013. Disponível em: <<https://www.fao.org/home/es>>. Acesso em novembro de 2023.

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.

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.

FISPQ - Ficha de informações de segurança de produtos químicos. PENTOXIDO DE VANADIO V PURÍSSIMO, Ref. V000695, Marca: Vetec, Versão 5.6, 2015. Disponível em: <https://www.metaquimica.com/amfilerating/file/download/file_id/2597/>. Acesso em novembro de 2023.

FORTE, C. M. S., PACHECO, L. C. M., QUEIROZ, Z. F. **Química Analítica I**. 2ª ed. Editora UECE. Fortaleza – Ceará, 2019.

GALVÃO, D. F.; GOMES, E. R. S. Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios: revisão bibliográfica. **Revista do Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 70, n. 6, p. 349-360, 2015.

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

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

JAYANTHY, V. et al. Phytoremediation of dye contaminated soil by *Leucaena leucocephala* (subabul) seed and growth assessment of *Vigna radiata* in the remediated soil. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 21, n. 4, p. 324-333, 2014.

KALAIR, A. R.; ABAS, N.; HASAN, Q. U.; KAILAR, E.; KAILAR, K.; NASRULLAH, K. Water, energy and food nexus of Indus Water Treaty: Water governance. **Water-Energy Nexus**, v. 2, p. 10-24, 2019.

KANADE, P; BHATTACHARYA, S. S. **A Guide to Filtration with String Wound Cartridges**, nº 1, p. 1-10, 2016.

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

KAVITA, SINGH, A. K., SHUKLA, N., VERMA, D. K., KUMAR, B., SINGH, S., RASTOGI, R. B. Polyaniline intercalated vanadium pentoxide nanosheets for the improvement of lubricity of base oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Volume 642, 2022.

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

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

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

KUNDZEWICZ, Z. W. **Water Cycle**. 2. edition. Encyclopedia of Ecology. Elsevier, 2018.

LAKSHMI, V.; FAYNE, J.; BOLTEN, J. A comparative study of available water in the major river basins of the world. **Journal of Hydrology**, v. 567, p. 510-532, 2018.

LI, J. F.; XU, Z. L.; YANG, H.; YU, L. Y.; LIU, M. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4725-4732, 2009.

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

LIU, M., CHEN, Q., LU, K., HUANG, W., LÜ, Z., ZHOU, C., YU, S., GAO, C. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. **Separation and Purification Technology**, Volume 173, 2017, p. 135-143.

LIU, W.; CAO Y.; LI, Y.; XU Z.; LI, Z.; WANG, M.; MA X. High-performance polyamide/ceramic hollow fiber TFC membranes with TiO₂ interlayer for pervaporation dehydration of isopropanol solution. **Journal of Membrane Science**, v. 576, p. 26-35, 2019.

LOUTATIDOU, S.; LIOSIS, N.; POHL, R.; OUARDA, T. B. M. J.; ARAFAT, H. A. Wind-powered desalinations for strategic water storage: Techno-economic assessment of concept. **Desalination**, v. 408, p. 36-51, 2017.

LÜ, Z., GUO, Z., ZHANG, K., YU, S., LIU, M., GAO, C. Separation and anti-dye-deposition properties of polyamide thin-film composite membrane modified via surface tertiary amination followed by zwitterionic functionalization. **Journal of Membrane Science**, Volume 604, 2020.

MAURYA, S. K., PARASHURAM, K., SINGH, P.S., RAY, P., REDDY, A. V. R. Preparation of polysulfone–polyamide thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes and their performance in the treatment of aqueous dye solutions. **Desalination**, Volume 304, 2012, p. 11-19.

MCKEEN, L. W. Polyamides (Nylons). In: MCKEEN, L. W. **The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers**. 4. ed. Norwich: William Andrew Applied Science Publishers, p. 187-227, 2019.

Membrane processes. 2023. DOI: 10.1515/9783110482065-009. Disponível em: <<https://www.hydrogroup.biz/areas-of-use/water-treatment/membrane-processes.html>>. Acesso em novembro de 2023.

MITRICĂ, B.; MITRICĂ, E.; ENCIU, P.; MOCANU, I. An approach for forecasting of public water scarcity at the end of the 21 st century, in the Timis Plain of Romania. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 118, p. 258-269, 2017.

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**, Volume 76, 2008, p. 429-434.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2ª edição, 1997, Kluwer Academic Publishers.

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

NATH, K., PATEL, T. M., DAVE, H. K. Performance characteristics of surfactant treated commercial polyamide membrane in the nanofiltration of model solution of reactive yellow 160. **Journal of Water Process Engineering**, Volume 9, 2016, p. e27-e37.

NAYAK, M. C., ISLOOR, A. M., MOSLEHYANI, A., & ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of PPSU membranes with BiOCl nanowafers loaded on activated charcoal for oil in water separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 293-301, 2017.

PADAKI, M., MURALI, R. S., ABDULLAH, M. S., MISDAN, N., MOSLEHYANI, A., KASSIM, M., A., HILAL, N. ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

PARK, H. B. Gas separation membranes. *In*: HOEK, E. V.; TARABARA, V. V. (Ed.) **Encyclopedia of Membrane Science and Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. p. 1-32.

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.

PINTO, E. Geopolítica da água. **Revista de Geopolítica**, v. 8, n° 1, p. 19-32, 2017.

PLIQUET, M.; RAPEAUX, M.; DELANGE, F.; BUSSIÈRE, P. O.; THERIAS, S.; GARDETTE, J. L. Multiscale analysis of the thermal degradation of polyamide 6,6: Correlating chemical structure to mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.185, p. 109496, 2021.

POLETTI, P.; DUARTE, J.; THÜRMER, M. B.; SANTOS, V.; ZENI, M. Characterization of Polyamide 66 membranes prepared by phase inversion using formic acid and hydrochloric acid such as solvents. **Materials Research**, v. 14, n.4, p.547-551, 2011.

PRASHANTH, S., NAGARAJA, M., MOKSHANATHA, P. B., PATTAR, J., MANOHARA, S. R., SUNIL, K. Structural, electrical and dielectric properties of chitosan/polyaniline/vanadium-pentoxide hybrid nanocomposites. **Journal of Molecular Structure**, Volume 1267, 2022.

RABELLO, M. S. **Estrutura e Propriedades de Polímeros**. 268 p., 1a. Edição, Campina Grande, Paraíba: Edição do Autor, 2021.

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

RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical Properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5903-5914, 2002.

ROCHA, R.; SOARES, R. R. Water scarcity and birth outcomes in the Brazilian semiarid. **Journal of Development Economics**, v. 112, p. 72-91, 2015.

RONDON, H. et al. Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 78-85, 2015.

ROSSI, D.; ROSSI, S.; REALDON, N. Determination of Surface Tension Components of Aqueous Solutions Using Fomblin HC/25 Perfluoropolyether Liquid Film as a Solid Substrate. *In*: MITTAL, K. L. (Ed.). **Advances in contact angle, wettability and adhesion**, Volume 4, 2. ed. New York: Wiley-Scrivener Publishing LLC, 2020. p. 145-178.

SALEM, V. Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. 5. ed. São Paulo: **Blucher: Golden Tecnologia**, 2010.

SANTOS FILHO, D. F. **Tecnologia de Tratamento de Água**. Livraria Nobel, Capítulo 1, Grandezas e Unidades Usadas em Controle de Qualidade de Águas, 1981.

SANTOS FILHO, E. A.; DE MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; FERREIRA, R. D. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; & DA NÓBREGA MEDEIROS. Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105313, 2019.

SEKHAR, S. C., CHANDRASEKHAR, S. S., SHRISHA, SRINIVASAN, S. V., SRIDHAR, S. Comprehensive treatment of aroma chemicals industrial effluent with substantial COD content by a novel PVP/polyamide composite hydrophilized RO membrane. **Chemical Engineering Journal**, Volume 468, 2023.

SHANKAR V. U., SUGANYA P., GOVINDARAJAN D., RANJITH B., SARAVANAN C., MUTHURAJA P. Electrochemical investigation of neodymium doped vanadium pentoxide anchored on reduced graphene oxide nanocomposites for hybrid symmetric capacitor devices. **Journal of Energy Storage**, Volume 69, 2023.

SHEN, H.; WANG, S.; XU, H.; ZHOU, Y.; GAO, C. Preparation of polyamide thin film nanocomposite membranes containing silica nanoparticles via an in-situ

polymerization of SiCl_4 in organic solution. **Journal of Membrane Science**, v. 565, p. 145-156, 2018.

SILVA, M. B. R.; AZEVEDO, P. V. DE; ALVES, T. L. B. Análise da degradação ambiental no alto curso da bacia hidrográfica do rio paraíba - **Boletim Goiano de Geografia**, v. 34, n. 1, p. 35-53, 2014.

SILVA, R P.; FREITAS, K S.; NOVA, S P. V. Adsorção de corantes têxteis utilizando a estrutura metal-orgânica $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ obtida por síntese eletroquímica. **Acta Brasiliensis**, v. 2, n. 1, p.11-14, 1970.

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

SONG, J.; FAN, L. Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 288: 102339, 2021.

SILVA, A. M.; PANIAGO, E. B.; FARIA, D. L. A.; WENDLING, F.; OTAVIANO, M. M. Caracterização do processo de degradação de uma fibra de poliamida utilizada como tecido filtrante na filtragem de uma polpa de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, vol.3, n3, p.28-33, 2007.

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

SOUZA, S. M. A. G. U.; PERUZZO, L. C.; SOUZA, A. A. U. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, v. 32, n. 9, p. 1711-1718, 2008.

SUSUKI, F. F. M.; PARAÍSO, P. R.; ALMEIDA, P. H. S.; ITO A.; BERGAMASCO, R. Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas. **Engvista**, v. 18, n. 1, p. 142-157, 2016.

SWAMY, B. V., MADHUMALA, M., PRAKASHAM, R.S., SRIDHAR, S. Nanofiltration of bulk drug industrial effluent using indigenously developed functionalized polyamide membrane. **Chemical Engineering Journal**, Volume 233, 2013, p. 193-200.

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

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

TORRES-TRUEBA, A.; RUIZ-TREVIÑO; F. A.; LUNA-BÁRCENAS, G.; ORTIZ-ESTRADA, C. H. Formation of integrally skinned asymmetric polysulfone gas

separation membranes by supercritical CO₂. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 431-435, 2008.

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

URPER-BAYRAM, G. M.; BOSSA, N.; WARSINGER, D. M.; KOYUNCU, I.; WIESNER, M. Comparative impact of SiO₂ and TiO₂ nanofillers on the performance of thin-film nanocomposite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 44: 49382, 2020.

USGS. **Ciclo da Água**. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/media/images/o-ciclo-da-gua-water-cycle-portuguese>>. Acesso em novembro de 2023.

WANG, Z.; TU, Q.; ZHENG, S.; URBAN, J. J.; LI, S.; MI, B. Understanding the aqueous stability and filtration capability of MoS₂ membranes. **American Chemical Society**, v. 17, p. 7289-7298, 2017.

WASIM, M., SABIR, A., SHAFIQ, M., KHAN, R. U. Mussel inspired surface functionalization of polyamide membranes for the removal and adsorption of crystal violet dye. **Dyes and Pigments**, Volume 206, 2022.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações**. Artliber Editora, São Paulo, 2005.

YANG, C., XU, W., NAN, Y., WANG, Y., CHEN, X. Novel negatively charged nanofiltration membrane based on 4,4'-diaminodiphenylmethane for dye removal. **Separation and Purification Technology**, Volume 248, 2020.

YANG, L., ZHANG, X., MA, W., RAISI, B., LIU, X., NA, C., YE, Z. Trimethylamine N-oxide-derived zwitterionic polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with enhanced anti-dye deposition ability for efficient dye separation and recovery. **Journal of Membrane Science**, Volume 665, 2023.

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

YEN, H. Y., KANG, S. F., YANG, M. H. Separation of textile effluents by polyamide membrane for reuse. **Polymer Testing**, Volume 21, 2002, p. 539-543.

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**, Volume 350, 2010, p. 83-91.

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

ZHAO, R., JIN, P., ZHU, J., LI, Y., LI, G., VOLODINE, A., LIU, Y., ZHENG, J., BRUGGEN, B. V. Amino acid-based loose polyamide nanofiltration membrane with ultrahigh water permeance for efficient dye/salt separation. **Journal of Membrane Science**, Volume 673, 2023.

ZHAO, Z., ZHENG, W., TIAN, H., YU, W., HAN, D., LI B. Crystallization behaviors of secondarily quenched Nylon 6. **Materials Letters**, Volume 61, 2007, p. 925-928.

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.