



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE BIOCIÊNCIAS
INSTITUTO DE PESQUISA EM PETRÓLEO E ENERGIA
CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (BACHARELADO)

MARIA EDUARDA ALVES DUNGA DA MOTA

**MEMBRANA AUTOLIMPANTE À BASE DE PVDF E MOF MIL-88A PARA REUSO
DE ÁGUA CONTENDO CONTAMINANTE TÊXTIL**

RECIFE

2023

MARIA EDUARDA ALVES DUNGA DA MOTA

**MEMBRANA AUTOLIMPANTE À BASE DE PVDF E MOF MIL-88A PARA REUSO
DE ÁGUA CONTENDO CONTAMINANTE TÊXTIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do curso de Bacharelado em Ciências Biológicas da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientador(a): Érica Janaina de Moraes Dantas.

RECIFE

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Mota, Maria Eduarda Alves Dunga da.

Membrana autolimpante à base de PVDF e MOF MIL-88A para reuso de água contendo contaminante têxtil / Maria Eduarda Alves Dunga da Mota. - Recife, 2023.

52 : il., tab.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Cooorientador(a): Érica Janaina de Moraes Dantas

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Biociências, Ciências Biológicas - Bacharelado, 2023.
10.

1. Tratamento de efluentes têxteis. 2. Membrana autolimpantes . 3. Processos Oxidativos Avançados. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientação). II. Dantas, Érica Janaina de Moraes . (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

MARIA EDUARDA ALVES DUNGA DA MOTA

**MEMBRANA AUTOLIMPANTE À BASE DE PVDF E MOF MIL-88A PARA REUSO
DE ÁGUA CONTENDO CONTAMINANTE TÊXTIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do curso de Bacharelado em Ciências Biológicas da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas.

Aprovado em: 31/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Otidene Rossiter Sa da Rocha
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Santiago Arias Henao
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

À minha amada filha, Sophia, cujo amor me mantém viva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que me trouxe até aqui. Mesmo em meio às muitas dificuldades nunca permitiu que eu desistisse. Me deu força e coragem para enfrentar os momentos difíceis. Todas as vezes que me vi dominada pela ansiedade, o consolo Dele trouxe alívio à minha alma.

Agradeço à Sophia, por ser minha força motriz, a razão de todo o meu esforço e dedicação.

Agradeço aos meus pais, Cristiane e Márcio, por toda educação que me deram, espero que um dia eu possa retribuir todo o esforço de vocês, dando muito orgulho aos dois. À Matheus, pelo companheirismo, amor e cuidado durante todo esse tempo.

Agradeço à minha avó, Ivonete, por tudo que fez por mim, mesmo quando não podia. Aos meus tios Maria Cristina e Valdomiro, por todo apoio e suporte nos momentos difíceis. Aos meus primos pela amizade e cuidado. À Antonina e Marcelo, pelo cuidado durante todos esses anos, com Sophia e comigo. Também agradeço à minha madrastra, Valderia, por todas as palavras de apoio.

Agradeço às minhas amigas, Laís e Júlia, que conheci no primeiro dia de aula da graduação e desde então nos tornamos inseparáveis, vocês com certeza não sabem o quanto me ajudaram nessa jornada. Lembrarei para sempre com carinho das risadas, dos choros, das alegrias e das inúmeras madrugadas que passamos nos apoiando, com vocês tudo se tornou melhor e mais leve.

Agradeço à Mayara Priscilla, que considero como irmã, você e Lucas são muito especiais para mim. Agradeço também aos demais amigos que fiz durante a graduação e que fazem parte dessa jornada.

Agradeço imensamente à minha co-orientadora, Érica Dantas, pelos conselhos, pelo tempo, pela dedicação, pelas conversas, pela compreensão e pela amizade. Agradeço também a Alan Gomes por todo suporte que me deu.

Agradeço ao meu orientador, José Geraldo, por ter me dado a oportunidade de entrar no Laboratório de Tecnologias Limpas, isso mudou totalmente o rumo da minha graduação. Também pela paciência, apoio e compreensão, sobretudo na reta final do curso.

Por fim, agradeço a todos do Laboratório de Tecnologias Limpas e Laboratório de Refino do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia. Sou muito grata por ter feito parte desse time, mesmo que por pouco tempo aprendi muito com vocês.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”

Louis Pasteur

RESUMO

Uma problemática enfrentada por pequenas lavanderias localizadas do Polo de Confeções do Agreste é o controle do gerenciamento dos resíduos produzidos, o reuso de água na indústria têxtil pode ser uma solução para lidar com a escassez hídrica que a região enfrenta. Membranas autolimpantes são promissoras no tratamento de águas residuais contendo poluentes têxteis e podem ser úteis para o reuso de água contaminada. Por meio dos processos de filtração e fotodegradação é possível obter a completa remoção de cor da água e degradação dos incrustantes que ficam sob a superfície da membrana. O objetivo deste estudo foi produzir uma membrana autolimpante à base de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e *metal organic frameworks* (MOF) do tipo MIL-88A para o tratamento do corante têxtil Reactive Black 5 (RB5), utilizado no tingimento de peças *jeans*. O MOF MIL-88A se destaca devido às propriedades fotocatalíticas que apresenta, sendo assim, buscou-se sintetizar o MIL-88A por uma rota hidrotermal e sua obtenção foi confirmada por três diferentes técnicas de caracterização. A membrana autolimpante denominada PVDF/MIL-88A foi fabricada através de um método simples de deposição do MIL-88A na matriz de PVDF por filtração à vácuo. Para avaliar o desempenho da membrana produzida foram feitos estudos da influência de parâmetros nas variáveis rejeição e fluxo, como: dosagem do MIL-88A, volume, pH e concentração da solução de RB5, também foi avaliado efeito de diferentes processos de degradação e concentração de peróxido de hidrogênio em reação foto-Fenton, e por fim, foi investigada a reciclabilidade da membrana. A dosagem de MIL-88A ideal para a membrana produzida foi de 40 mg, o volume ótimo para a filtração foi de 100 mL, em pH 3, na concentração de 5 ppm de RB5; por meio da reação foto-Fenton foi possível alcançar uma completa remoção de cor do RB5 em condições otimizadas, enquanto que a melhor concentração de H₂O₂ utilizado nesta reação foi de 13 mmol L⁻¹. Por fim, foi possível obter alta taxa de rejeição ao RB5 com uma média de 94,53 % de remoção de cor e fluxo de permeação com uma média de 95,72 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ durante 13 ciclos através da membrana PVDF/MIL-88A produzida. A membrana sintetizada foi eficiente para a separação de RB5, sendo assim, este estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de outras membranas autolimpantes a partir de PVDF e MOFs para tratamento de efluentes têxteis reais.

Palavras-chave: Membranas autolimpantes, MOF, Reactive Black 5, foto-Fenton

ABSTRACT

A problem faced by small laundries located in the Agreste Clothing Complex is the control of the management of waste produced, the reuse of water in the textile industry can be a solution to deal with the water scarcity that the region faces. Self-cleaning membranes are promising in treating wastewater containing textile pollutants and may be useful for reusing contaminated water. Through the filtration and photodegradation processes, it is possible to obtain the complete removal of color from the water and degradation of the scale that remains under the surface of the membrane. The objective of this study was to produce a self-cleaning membrane based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and metal organic frameworks (MOF) of the MIL-88A type for the treatment of the textile dye Reactive Black 5 (RB5), used in dyeing jeans. The MIL-88A MOF stands out due to the photocatalytic properties it presents, therefore, we sought to synthesize MIL-88A through a hydrothermal route and its obtainment was confirmed by three different characterization techniques. The self-cleaning membrane called PVDF/MIL-88A was manufactured using a simple method of deposition of MIL-88A on the PVDF matrix by vacuum filtration. To evaluate the performance of the membrane produced, studies were carried out on the influence of parameters on the rejection and flow variables, such as: MIL-88A dosage, volume, pH and concentration of the RB5 solution. The effect of different degradation processes and concentration of hydrogen peroxide in photo-Fenton reaction, and finally, the recyclability of the membrane was investigated. The ideal MIL-88A dosage for the membrane produced was 40 mg, the optimal volume for filtration was 100 mL, at pH 3, at a concentration of 5 ppm of RB5; Through the photo-Fenton reaction it was possible to achieve complete color removal from RB5 under optimized conditions, while the best concentration of H₂O₂ used in this reaction was 13 mmol L⁻¹. Finally, it was possible to obtain a high rejection rate for RB5 with an average of 94.53% color removal and permeation flux with an average of 95.72 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ during 13 cycles through the PVDF/MIL-88A membrane produced. The synthesized membrane was efficient for the separation of RB5, therefore, this study could contribute to the development of other self-cleaning membranes from PVDF and MOFs for treating real textile effluents.

Keywords: Self-cleaning membranes, MOF, Reactive Black 5, photo-Fenton

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Rio contaminado com efluente têxtil gerado pela lavanderia Nossa Senhora do Carmo, Caruaru - Pernambuco.	17
Figura 2 -	Estrutura molecular do corante Reactive Black 5.	19
Figura 3 -	Estrutura molecular do MOF MIL-88A.	26
Figura 4 -	Síntese de MOF MIL-88A por via hidrotermal.	29
Figura 5 -	Imobilização, filtração e regeneração da membrana autolimpante PVDF/MIL-88A.	31
Figura 6 -	Sistema fotocatalítico.	32
Figura 7 -	Difratograma do MOF MIL-88A.	33
Figura 8 -	Caracterização por FTIR do MOF MIL-88A.	33
Figura 9 -	TGA-DTG do MOF MIL-88A.	34
Figura 10 -	a) Taxa de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem de RB5 (5 ppm /100 mL/pH neutro) através das membranas autolimpantes de PVDF com diferentes dosagens de MIL-88A.	35
Figura 11 -	a) Taxa de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem de diferentes volumes de RB5 (5 ppm /pH neutro) pela membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).	36
Figura 12 -	a) Taxa de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem da solução de RB5 (5 ppm/100 mL) em diferentes faixas de pH pela membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).	37
Figura 13 -	a) Taxa de rejeição (%) b) Fluxo à passagem da solução de RB5 (100 mL/pH 3) em diferentes concentrações através da membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).	39
Figura 14 -	Filtração da solução de Reactive Black 5 (20 ppm) pela membrana PVDF/MIL-88A.	40

- Figura 15 - Efeito de diferentes processos de degradação do corante Reactive Black 41
5 (5 ppm /100 mL/pH 3).
- Figura 16 - Efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio na 42
degradação de RB5 (5 ppm/100 mL/ pH3).
- Figura 17 - a) Taxas de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem da solução de RB5 (5 43
ppm/100 mL/ pH 3) pela membrana PVDF/MIL-88A (40 mg) por
ciclos sucessivos de filtração-regeneração.

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

APLCAPE	Arranjo Produtivo Local de Confeções do Agreste Pernambucano
ATR	Refletância Total Atenuada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Companhia Pernambucana de Meio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raio X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICSD	Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
MF	Microfiltração
MIL	Material do Instituto Lavoisier
MOF	Metal Organic Frameworks
NF	Nanofiltração
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
TGA	Análise termogravimétrica

OR	Osmose Reversa
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	Poliacrilonitrila
PES	Polietersulfona
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PS	Polissulfona
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PTFE	Politetrafluoretileno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 POLUIÇÃO HÍDRICA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	17
2.2 CORANTES.....	19
2.3 TIPOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	20
2.3.1 Processos Oxidativos Avançados.....	22
2.3.1.1 Foto-Fenton.....	23
2.4.2 Separação por membranas.....	24
2.3 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs).....	25
3 OBJETIVOS	28
3.1 OBJETIVO GERAL.....	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4 METODOLOGIA	29
4.1 MATERIAIS.....	29
4.2 SÍNTESE DO MOF MIL-88A.....	29
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	30
4.4 DEPOSIÇÃO DO MOF MIL-88A NA MEMBRANA PVDF.....	30
4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA NA FILTRAÇÃO.....	31
4.6 REGENERAÇÃO DAS MEMBRANAS AUTOLIMPANTES.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 CARACTERIZAÇÕES.....	34
5.2 EFEITO DA DOSAGEM DE MOF MIL-88A NA FILTRAÇÃO.....	35
5.3 EFEITO DO VOLUME DA SOLUÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO.....	37
5.4 EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO.....	38
5.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO.....	39
5.6 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO RB5.....	41
5.7 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂	41
5.8 RECICLABILIDADE DA MEMBRANA AUTOLIMPANTE PVDF/MIL-88A.....	43
6 CONCLUSÃO	44

1 INTRODUÇÃO

A água exerce um papel importante e insubstituível para todas as formas de vida na terra, além de ser necessária em diferentes campos industriais. Com o rápido crescimento da população mundial, a industrialização acelerada e a economia em expansão, um grande volume de águas residuais são despejadas diariamente no meio ambiente sem o devido tratamento (Wu *et al.* 2022). Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), fazem parte da chamada “Agenda 2030” que engloba 17 objetivos, desdobrados em 169 metas cuja finalidade é acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir o bem estar das pessoas. A água está associada ao Objetivo 6 que defende o acesso universal e equitativo à água potável e ao saneamento podendo servir de inspiração para uma melhor gestão ambiental do setor têxtil (Macêdo, 2022).

Em Pernambuco, a indústria têxtil possui grande relevância econômica para o estado, o Polo de Confecções localizado no Agreste pernambucano é um arranjo produtivo essencial e de grande importância nacional. No entanto, o Agreste de Pernambuco sofre com a escassez hídrica, baixa pluviosidade, altas taxas de evapotranspiração e rios intermitentes com vazão apenas no período chuvoso (Alves *et al.* 2022). A busca de soluções alternativas que possam diminuir o estresse hídrico se fazem necessárias para esta região, sendo assim, um caminho promissor para enfrentar a escassez de recursos hídricos é o reúso da água. Mesmo que renováveis os recursos hídricos de qualidade e potabilidade são escassos, como alternativa, o reúso pode ajudar a diminuir a utilização de águas potáveis para atividades que não necessitam de potabilidade (Moura *et al.* 2020).

Anualmente, o consumo mundial de corantes sintéticos na fabricação de têxteis é de cerca de 10.000 toneladas e essa quantidade de corante é responsável por produzir cerca de 100 toneladas de contaminantes em águas residuais (Moradihamedani, 2022). Dentre os corantes sintéticos, o corante Reactive Black 5 (RB5) é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil (Bouraie e Din, 2016), sobretudo no tingimento de peças *jeans*. Além de apresentar natureza tóxica e cancerígena, os corantes diminuem a transparência e qualidade dos corpos hídricos, dificultando a passagem da luz para a água, e consequentemente prejudicam a fotossíntese de organismos aquáticos (Li *et al.* 2021).

Diante do exposto, se fazem necessárias tecnologias capazes de tratar efluentes contendo corantes antes de sua descarga nos corpos hídricos ou reutilização. Nas últimas

décadas, métodos para remoção de corantes de águas residuais foram desenvolvidos com base em processos biológicos, físicos e químicos. Tecnologias como flotação por espuma, precipitação, oxidação, extração por solvente, evaporação, adsorção, troca iônica, filtração por membrana, degradação eletroquímica, fitorremediação, entre outras, têm sido empregadas de acordo com o tipo e a quantidade de contaminante na água residual (Katheresan *et al.* 2018; Mittal, 2021).

Como uma abordagem promissora e ecológica, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm despertado o interesse da comunidade científica e do setor industrial. POAs utilizam radicais livres como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são altamente reativos e não seletivos e são produzidos em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos poluentes orgânicos presentes nos efluentes. Portanto, ao reagir com o oxigênio, dão início a uma série de reações de degradação tendo como resultado a mineralização completa ou parcial dos poluentes em H_2O , CO_2 e íons inorgânicos ou a sua transformação em produtos com menor nível de toxicidade (Arimi *et al.* 2017). Dentre os POAs, o processo foto-Fenton envolve a reação entre os íons de ferro e peróxido de oxigênio ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) para formar espécies reativas capazes de oxidar diferentes componentes orgânicos, assistidos por radiação UV e na presença de luz, uma alta quantidade de radicais $\text{OH}\bullet$ é produzido, elevando o potencial de degradação em comparação com processos não irradiados (Da Silva Dias, 2018; Guerra *et al.* 2019).

A filtração por membranas é um método físico considerado vantajoso para o tratamento de águas residuais por apresentar alta eficiência, baixo consumo de energia e fácil operação (Malaeb e Ayoub, 2011; Wang *et al.* 2018). Entretanto, após ser utilizada a membrana tende a acumular incrustantes em sua superfície que bloqueiam os poros resultando numa redução da vida útil da mesma e no aumento do custo total do processo (Meng *et al.* 2005). Uma solução para o problema de incrustação de membranas são as membranas autolimpantes, produzidas através da incorporação de catalisadores, sendo possível separar os contaminantes orgânicos da água residual e, posteriormente, degradar os resíduos na superfície da membrana por meio de fotodegradação. Como consequência, a incrustação da membrana é efetivamente suprimida prolongando a vida útil e a eficiência da purificação orgânica (Kumari *et al.* 2020; Li *et al.* 2021; Leong *et al.* 2014; Zhang *et al.* 2014). A capacidade de autolimpeza é um fator significativo que deve ser considerado quando se trata da vida útil da membrana.

Estudos anteriores sugerem que a aplicação de um único processo pode não ser suficiente para a degradação completa de misturas de corantes em águas residuais. Processos combinados de filtração-oxidação são promissores, por exemplo, a junção do processo de separação por membrana e reação foto-Fenton já demonstrou ser uma técnica eficaz para melhorar a qualidade e a quantidade de água tratada, nos últimos anos, vêm crescendo o número de trabalhos que utilizam este processo híbrido (Qing *et al.* 2019).

Estudos recentes apontam que materiais baseados em MOFs (Metal Organic Frameworks, ou do português, estruturas metal-orgânicas) apresentaram atividades fotocatalíticas excepcionais graças às propriedades físico-químicas que possuem, incluindo alta área superficial, alta porosidade e natureza favorável à captação de luz. Portanto, MOFs têm sido amplamente utilizadas para aumentar a atividade fotocatalítica individualmente ou em conjunto com outros materiais (Gautam *et al.* 2020; Ramaligam *et al.* 2022). As estruturas metal-orgânicas são uma classe de materiais porosos que são sintetizados pela combinação de unidades contendo metais e ligantes orgânicos em uma estrutura por meio de coordenação (Sharmin e Zafar, 2016). Alguns MOFs baseados em ferro como MIL-100, MIL-101, MIL-53, MIL-88B e MIL-88A são fotocatalisadores que na presença de luz visível podem alcançar atividade de oxidação foto-Fenton otimizada devido aos diversos aglomerados de Fe-O (Fu *et al.* 2020; Wang *et al.* 2018). O MOF tipo MIL-88A é construído a partir de Fe^{3+} e ácido fumárico e é considerado um tipo de MOF ecológico (Baati *et al.* 2013).

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma membrana autolimpante de PVDF e MOF do tipo MIL-88A como único composto ativo com propriedades de filtração para a retenção de contaminantes da fase aquosa e propriedades catalíticas para a degradação do composto retido na membrana. O desempenho da membrana foi avaliado quanto à sua capacidade de rejeição do corante e fluxo à permeação de água na filtração de diferentes soluções de RB5 através da investigação de parâmetros como: dosagem ideal do catalisador, volume, pH e concentração da solução de corante, também foram avaliados diferentes processos de degradação da membrana após a filtração, a concentração de peróxido de hidrogênio ideal na reação foto-Fenton e por fim, a reciclabilidade da membrana. Esta pesquisa poderá contribuir para futuras aplicações reais de tratamento de águas residuais em larga escala e impactando positivamente o meio ambiente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO HÍDRICA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL

A água é essencial à sobrevivência dos seres vivos no planeta, além de ser necessária para a produção de alimentos e serviços. Atualmente a água está associada ao Objetivo 6 da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) para o desenvolvimento sustentável que defende o acesso universal e equitativo à água potável e ao saneamento até o ano de 2030. A contaminação da água por poluentes orgânicos e inorgânicos emitidos a partir de atividades antrópicas é um grave problema encontrado em todos os países, independentemente do grau de desenvolvimento (Lim *et al.* 2021).

A indústria têxtil tem elevada demanda de água e substâncias como corantes, pigmentos, sais, hidróxidos, enzimas, entre outros produtos que são necessários em etapas como tingimento, lavagem e acabamento dos materiais têxteis. Estas operações resultam na geração de grandes volumes de efluentes aquosos que apresentam intensa coloração, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e alta demanda química de oxigênio (DQO). Estas características tornam a indústria têxtil como um dos ramos industriais com maior potencial poluidor (Islam *et al.* 2023). Uma problemática enfrentada por cidades e municípios menores é o controle do gerenciamento dos resíduos de pequenos empreendimentos do setor têxtil, como é o caso das pequenas lavanderias.

O Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano (APLCAPE) atualmente é composto por dez municípios, sendo eles: Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Caruaru, Cupira, Riacho das Almas, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama e Vertentes. Caruaru, Santa Cruz e Toritama se destacam por apresentarem um PIB de 77% do total das cidades que o compõem (ITEP, 2020).

Em Pernambuco, até meados dos anos 2000 os efluentes das lavanderias de beneficiamento de *jeans*, situadas no Polo de Confecções do Agreste, eram descartados nos corpos hídricos sem nenhum tipo de tratamento prévio. Com isso, o Rio Capibaribe, que corta a cidade de Toritama e o Rio Ipojuca, que atravessa a cidade de Caruaru, recebiam o alto volume de efluentes que apresentava uma coloração intensa e uma elevada carga contaminante contendo resíduos tóxicos diluídos (Macêdo, 2022). Atualmente, a implementação de resoluções ambientais tem atenuado esta situação, no entanto, muitas lavanderias têxteis ainda continuam contribuindo para a poluição hídrica, como é possível observar na Figura 1.

Figura 1 - Rio contaminado com efluente têxtil gerado por uma lavanderia em Caruaru, Pernambuco.



Fonte: A autora (2023).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de n.º 430, de 13 de maio de 2011 define as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando e complementando a resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. O Art. 3º determina que os efluentes de qualquer fonte geradora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos d'água receptores após submetidos a tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostas nesta resolução e em outras normas aplicáveis (Santos, 2019). Além do CONAMA, órgãos estaduais como a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH) também elaboram normas técnicas para a regulamentação ambiental destas atividades.

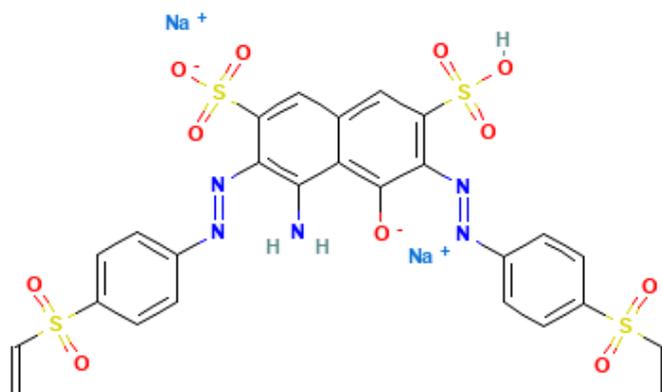
A norma CPRH n.º 2.001 de 2003, trata do controle de cargas orgânicas em efluentes líquidos industriais, estabelecendo critérios e padrões de emissão que resultem na redução da carga orgânica industrial lançada direta ou indiretamente nos recursos hídricos do estado de Pernambuco. A CPRH estabelece que fontes poluidoras com carga igual a 100 kg/dia deverão remover no mínimo 90% de DBO, já para cada tipo e porte de indústria, a indústria química precisa reduzir 80% de DQO.

2.2 CORANTES

A indústria têxtil foi fundada há mais de 4000 anos, e os corantes, substâncias bastante utilizadas no setor de tingimento têxtil, podem ser classificados como naturais ou sintéticos (Islam e Halim, 2021). Os corantes sintéticos são classificados com base no modo de aplicação como tingimento reativo, direto, disperso, básico ou de Cuba; e de acordo com sua estrutura química ou grupo funcional, isto é, azo, antraquinona, enxofre, triarilmetano ou ftalocianina (Yaseen e Scholz, 2019). Os grupos cromóforos como azo ($-N=N-$), nitro ($-N=O$), carbonil ($-C=O$), quinóide e grupos auxocromo (por exemplo, amina, carboxila, sulfonato e hidroxila) na estrutura do corante são responsáveis pela cor do mesmo (Holkar *et al.* 2016).

No meio ambiente, quando descartados de maneira inadequada e sem o devido tratamento, os corantes têxteis promovem a tonificação da água de modo a diminuir a penetração de luz no ambiente aquático, reduzindo a atividade fotossintética da biota aquática. Dependendo da concentração, tempo de exposição e toxicidade destes compostos, os organismos podem ser afetados de forma aguda ou crônica (Nachiyar *et al.* 2023). Quanto ao efeito danoso da exposição de seres humanos aos corantes têxteis, este se dá devido à presença de metais pesados em sua estrutura química, o que lhe confere caráter mutagênico, carcinogênico e teratogênico (Mahurpawar, 2015; Islam *et al.* 2023). O Reactive Black 5 (RB5) é um corante reativo do tipo vinil sulfona com azocromóforos em sua estrutura, conforme a Figura 1, que mostra a estrutura molecular do RB5. Este corante possui destaque na indústria têxtil devido à cor brilhante, custo relativamente baixo, baixo consumo de energia, e alta estabilidade.

Figura 2. Estrutura molecular do corante Reactive Black 5.



Fonte: Pubchem (2021).

Estudos anteriores apontam que a exposição contínua e prolongada ao RB5 pode causar erupções cutâneas, câncer de bexiga, aberração cromossômica, insuficiência respiratória e renal, cegueira, choque, colapso cardiovascular e asma (Chang e Shih, 2018; Deng *et al.* 2018). O descarte inadequado desse corante contribui com a poluição hídrica, o setor público deve regular as atividades, ajustando as condutas, aplicando sanções e, em alguns casos, cassando o direito de empresas como lavanderias de funcionar.

Devido ao consumo de grandes volumes de água nos processos têxteis, as águas residuais podem ser tratadas para reúso na própria indústria têxtil (Macêdo, 2022). O reúso de águas residuais em um processo têxtil é um desafio a ser enfrentado, uma solução promissora são os processos de filtração por membranas que têm atraído atenção desse nicho de mercado para tratamento de águas residuais, incluindo as águas residuais do setor têxtil, para remover impurezas como cor e DQO (Partal *et al.* 2022).

2.3 TIPOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Existem muitos processos disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis: tecnologias de tratamento convencionais (processos físico e físico-químico), oxidação biológica e química, coagulação química, flutuação de espuma, eletrólise, oxidação avançada, fotocatalise, processos de adsorção, entre outros (Nachiyar *et al.* 2023). Nem todas as empresas fazem o tratamento de seus efluentes, quando fazem, geralmente empregam o processo físico-químico de coagulação-floculação, a complementação do processo de tratamento físico-químico dos efluentes pode ocorrer pela adoção de uma etapa de polimento

através de adsorção (geralmente como o uso de carvão ativado) ou processos biológicos (Braile, 1993).

A primeira etapa do tratamento convencional de efluentes é o pré-tratamento, que consiste em remover sólidos maiores por meio de um processo denominado gradeamento. No gradeamento há a retenção de materiais sólidos em suspensão ou arrastados por meio de um arranjo de barras paralelas. Esta etapa de separação física protege as tubulações, peças e equipamentos do sistema de tratamento de efluentes, e posteriormente, o efluente passa pela etapa de equalização para obter vazão constante e ser homogeneizado para aumentar a eficiência dos próximos tratamentos, primário e secundário (CETESB, 2018).

O tratamento físico-químico ou primário tem como objetivo separar os sólidos em suspensão do efluente, sendo mais comum realizar a coagulação/floculação por meio da adição de reagentes de coagulação, os mais usados são sais inorgânicos de alumínio ou ferro. A coagulação desestabiliza as suspensões coloidais pela neutralização das cargas, já a floculação agrega essas partículas desestabilizadas formando flocos que pela ação gravitacional são decantadas para o fundo do tanque, formando uma massa de sólidos chamada de lodo primário (Butani e Mane, 2017).

O tratamento biológico ou secundário é uma rota ecologicamente correta que visa a reduzir a matéria orgânica remanescente. Geralmente consiste em duas etapas básicas: primeiro, as ligações azo são quebradas sob condições anaeróbicas, gerando as aminas e, em seguida, as aminas aromáticas são quebradas em pequenas moléculas não tóxicas em condições aeróbicas (Nachiyar *et al.* 2023).

O tratamento convencional de efluentes realizado pelas lavanderias têxteis de Caruaru na sua maioria contempla as etapas descritas até o tratamento primário (Da Silva Filho *et al.* 2021). Os processos convencionais de tratamento de efluentes contendo contaminantes têxteis apresentam limitações de eficiência, sendo necessários, em muitos casos, tratamentos auxiliares complementares. Neste tocante, métodos alternativos como os processos oxidativos avançados (POAs), são capazes de converter os contaminantes até a mineralização final através da geração de radicais livres reativos, sendo o mais comum, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Araújo *et al.* 2016). Os POAs são baseados na formação deste radical, espécie altamente oxidante, capaz de degradar efetivamente o efluente a ser tratado (Fioreze, Santos, Schmachtenberg, 2014).

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são processos amplamente utilizados no tratamento de corantes, sendo baseados no mecanismo pelo qual radicais hidroxila (agentes oxidantes) atacam grupos cromóforos, são produzidos radicais peróxidos orgânicos, que então se decompõem em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (Kaur, Kushwaha e Sangal, 2018). Geralmente, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o principal agente oxidante utilizado em POAs.

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser classificados pela presença de duas fases distintas de catalisadores: os sólidos, classificados como heterogêneos ou em uma única fase conhecida como sistema homogêneo (Dantas, 2021). Os processos também podem ter ou não presença de radiação luminosa, definidos então como irradiados, com presença de luz visível e ultravioleta (UV), e não irradiados onde não ocorre a presença de uma fonte luminosa (Costa e Cangerana, 2016). A Tabela 1 mostra a classificação dos principais POAs.

Tabela 1. Classificação dos principais processos oxidativos avançados.

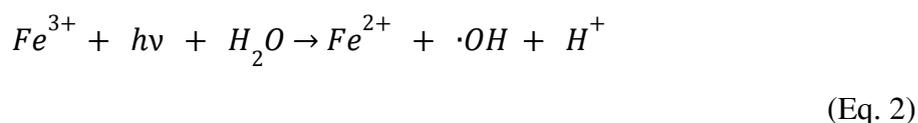
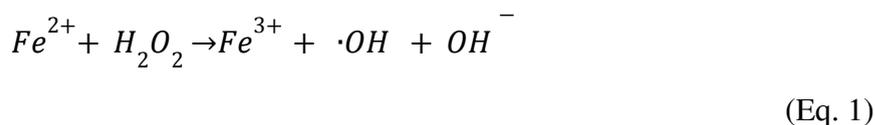
Sistemas Homogêneos	Com irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Foto-Fenton O_3/UV
	Sem irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton Cavitação
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ TiO_2/UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton Eletroquímico

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2017).

O tratamento de efluentes através dos POAs pode alcançar a completa degradação de poluentes orgânicos, redução de toxicidade, melhoria na biodegradabilidade, bem como remoção de DBO, DQO, odor e cor (Diniz, 2015). Os POAs também são capazes de degradar parcialmente os contaminantes orgânicos não biodegradáveis, transformando-os em intermediários biodegradáveis.

2.3.1.1 Foto-Fenton

Dentre os POAs Químicos destaca-se o processo Fenton que envolve reações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) dissolvido na presença de íons de ferro a fim de gerar espécies fortemente oxidantes para degradar ou destruir uma variedade de poluentes orgânicos (Araújo *et al.* 2016), como mostra a reação da Equação 1. Quando adicionada luz à reação de Fenton, esta passa a ser denominada reação foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), onde há aumento na formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$). Quando complexos de Fe^{3+} são irradiados, como mostra a equação 2, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante, formando radical hidroxila (Carneiro e Nogueira, 2007; Langford, 1975).



Para ambos os sistemas Fenton e foto-Fenton, é importante avaliar o pH, pois o mesmo afeta a eficiência de mineralização das substâncias orgânicas. Trabalhos anteriores já confirmaram que a melhor faixa de pH para esses processos é próximo a 3,0, porque, em valores de pH mais alcalinos, ocorre a precipitação de íons férricos (Fe^{3+}), acarretando uma alteração da interação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons férricos (Fe^{3+}), o que conseqüentemente diminuirá a formação dos radicais hidroxilas (Nascimento *et al.* 2017).

Uma limitação do sistema Fenton é que este apresenta desvantagens como a geração do lodo contendo ferro. Esse lodo é gerado na neutralização do efluente necessária para a descarga do mesmo (Amorim, Leão e Moreira, 2009; Deng e Englehardt, 2006; Neyens e

Bayens, 2003). O sistema foto-Fenton apresenta uma maior taxa de mineralização, maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo químico, quando comparado ao Fenton. No entanto, como desvantagens, há a possibilidade de aumento dos custos operacionais, devido ao maior consumo energético associado ao uso da radiação e o custo da lâmpada utilizada (Amorim, Leão e Moreira, 2009; Mendez-Arriaga *et al.* 2010; Stasinakis, 2008).

2.4.2 Separação por membranas

As membranas são meios filtrantes que possuem poros de diferentes tamanhos. Os poros são responsáveis pelas propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, para separar partículas e para fracionar moléculas de diferentes massas molares (Anadão, 2010). O processo de separação por membrana é um dos métodos promissores que vêm ganhando destaque na área de tratamento de água contaminada. A tecnologia de filtração por membrana possui vantagens como fácil operação, requer pouco espaço, permite a recuperação do produto com alta eficiência e alta seletividade.

A separação por membranas pode ser feita por microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Os diferentes métodos de filtração usam como força motriz a pressão hidráulica para reter os poluentes da água (Mierzwa *et al.* 2008). A principal diferença entre os tipos de filtração está na seletividade de separação das membranas que é dependente do diâmetro do poro.

A microfiltração (MF) tem sido amplamente utilizada no tratamento de águas residuais, e rejeita partículas entre 0,1 e 1 mm. Este tipo de filtração pode remover de forma efetiva partículas, colóides e microrganismos, permitindo a penetração de sais inorgânicos e compostos orgânicos macromoleculares (Dharupaneedi *et al.* 2019; Teng *et al.* 2020;). Já a tecnologia de ultrafiltração (UF) baseia-se em membranas com poros de diâmetros menores que variam entre 2-100 nm e possuem a necessidade de uma maior pressão como força motriz. As membranas de nanofiltração (NF) tem poros menores que 1 nm e utilizam pressão de 5–15 bar. Por último, as membranas de osmose-reversa (OR) são as mais seletivas, e consequentemente operam com alta pressão, para fins de dessalinização fazendo uso de 40-60 bar, ou no máximo 100 bar.

As membranas são classificadas como orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas, a depender da substância incorporada na sua composição. Membranas orgânicas são aquelas construídas com materiais poliméricos não porosos, enquanto que membranas inorgânicas são aquelas que incorporam metais, óxidos ou carbono elementar em sua estrutura. Membranas poliméricas podem ser usadas em processos de separação na indústria têxtil, dentre os polímeros que podem ser utilizados para este fim, estão: derivados de celulose, fluoreto de polivinilideno (PVDF), polissulfona (PS), polietersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), politetrafluoretileno (PTFE) e policloreto de vinila (PVC) (Dickhout *et al.* 2017).

É possível adaptar as membranas poliméricas às necessidades específicas do processo em que são utilizadas, propiciando uma separação seletiva. As membranas poliméricas podem ser tanto densas quanto porosas, dependendo da aplicação. Modificações na superfície da membrana podem ser feitas para melhorar a funcionalidade da mesma (Khulbe, Feng e Matsuura, 2010). A seletividade e a permeabilidade são os dois principais indicadores para avaliar o desempenho de separação por membranas de filtração. Para obter boa permeabilidade e seletividade simultaneamente, outros mecanismos de separação, como adsorção, degradação catalítica, atração-repulsão eletrostática, interação hidrofílica, podem ser introduzidos no processo de separação por membrana (Gu *et al.* 2020).

A incrustação ou *fouling* é um grande problema para as tecnologias baseadas em filtração por membranas, pois resulta na diminuição do fluxo e requer a retrolavagem, para retirada de materiais sólidos, o que pode afetar a eficiência da membrana, aumentando os custos do processo (Kundu, 2022; Zwane *et al.* 2018). Nanomateriais de natureza hidrofílica desempenham um papel significativo na mitigação da incrustação da membrana. A modificação da membrana usando nanomateriais fotocatalíticos melhora a degradação fotocatalítica de impurezas orgânicas.

2.4.2.1 Membranas autolimpantes

Estes tipos de membranas são modificados pela adição de catalisadores em sua superfície, produzindo assim, uma membrana cataliticamente ativa capaz de degradar eficientemente os poluentes ligados à superfície da membrana através de POAs. Após a deposição dos catalisadores em membranas de filtração comuns, estas passam a ser membranas catalíticas, ou também denominadas de autolimpantes (Liang *et al.* 2023). A

filtração por membrana pode ser combinada com processos foto-Fenton para melhorar a degradação química, o desempenho da filtração e também as capacidades anti-incrustantes. Em comparação com catalisadores tradicionais (como óxidos metálicos), os MOFs possuem uma alta área superficial e alto nível de porosidade, propriedades que são extremamente vantajosas na maximização dos sítios ativos acessíveis, uma vez que o processo catalítico está intimamente relacionado aos sítios ativos na superfície da membrana (Gu *et al.* 2020). O MOF depositado na membrana aumenta a capacidade de separação da mesma, pois possui natureza hidrofílica e irá reter, através de interações, os poluentes orgânicos contidos na água.

Para este estudo, foi escolhida a membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) por ser uma membrana polimérica que apresenta alta porosidade, excelente resistência química e mecânica e boa estabilidade térmica (Tan *et al.* 2019). Como os MOFs são materiais híbridos orgânico-inorgânicos com uma estrutura porosa altamente ordenada, os ligantes orgânicos presentes nos MOFs têm boa compatibilidade com os polímeros, de modo que as membranas fotocatalíticas preparadas à base de PVDF apresentam ótimo desempenho (Bao *et al.* 2023). As propriedades fotocatalíticas e a natureza hidrofílica das estruturas metal-orgânicas podem proporcionar às membranas capacidade de autolimpeza e de anti-incrustação, prolongando a vida útil da membrana e reduzindo os custos do processo de filtração.

2.3 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)

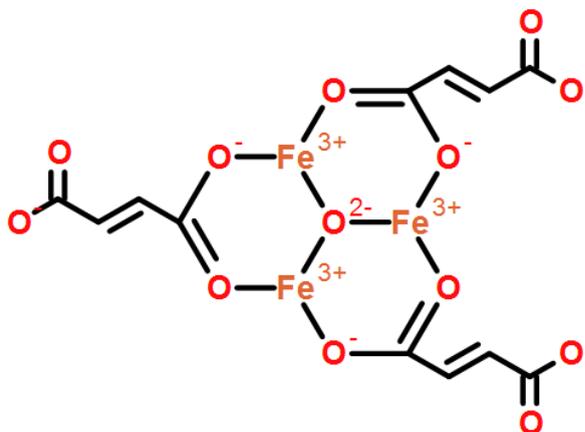
As Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) são uma classe promissora de materiais porosos que consistem em íons/clusters metálicos e ligantes orgânicos, e têm ganhado destaque como fotocatalisadores devido a seus abundantes sítios ativos, fácil funcionalização de superfície, grande área superficial e alta porosidade (Gautam *et al.* 2020; Li *et al.* 2021). Estas características permitem que os MOFs sejam úteis em diversas aplicações, inclusive aliado à membranas em processos de tratamento de água, muitos MOFs podem exibir comportamento semelhante a um semicondutor, que permite a fotoativação para degradação de contaminantes orgânicos (Song *et al.* 2019).

Quando adicionados às membranas, os MOFs podem melhorar o tamanho dos poros, a porosidade, hidrofiliabilidade, rugosidade da superfície e a estabilidade mecânica de membranas (Abdullah *et al.* 2021). Por exemplo, foi relatado que a incorporação de materiais como óxido de grafeno, MIL-125, MIL-88A, MIL-101, MOF-2(Cd), e SnO₂ nas matrizes de membranas

porosas proporcionou em aumento da rejeição de corantes, ou seja, remoção de cor, e também de separação água-óleo de emulsões oleosas como n-hexano, éter de petróleo, óleo de soja, etc.

MOFs baseados em ferro (Fe) são interessantes uma vez que o Fe não é tóxico e é um elemento abundante na terra, além de serem ativados à luz visível devido à presença de aglomerados de grupos Fe-O (Wang *et al.* 2017; Wu *et al.* 2020). Uma família de MOFs que vêm se destacando é a MIL, ou Materiais do tipo Institute Lavoisier, consideradas importantes para a remediação ambiental devido à alta porosidade que apresentam, sendo úteis para aplicações como adsorção e atividade catalítica para processos oxidativos avançados e afins (Liu *et al.* 2017). Na Figura 3 é apresentada a estrutura molecular do MOF tipo MIL-88A, composta por íons metálicos de ferro e ácido fumárico como ligantes. Segundo a literatura, o MIL-88A atua absorvendo a luz e funciona de forma semelhante a um semiconductor com propriedades fotocatalíticas (Tan *et al.* 2022).

Figura 3. Estrutura molecular do MOF MIL-88A.



Fonte: CD Bioparticles.

O MOF MIL-88A tem mostrado bons resultados como fotocatalisador na degradação de contaminantes em matriz aquosa por reação foto-Fenton. Um dos primeiros trabalhos descritos na literatura a produzir membrana autolimpante usando o MOF MIL-88A como fotocatalisador foi Xie *et al.* (2020). Os autores adicionaram o MIL-88A e óxido de grafeno em membrana comercial de PVDF com o objetivo de separar de soluções aquosas os corantes têxteis: azul de metileno, laranja de metila e rodamina B. Foi relatado sucesso na separação de

corantes pelas membranas produzidas com eficiência de remoção superior a 90 % que Fu *et al.* (2020) sintetizaram, com algumas modificações, MIL-88A, utilizada para tratar, por reação foto-Fenton, 50 mL do corante rodamina B na concentração de 10 mg L⁻¹, após 60 min da reação sob fonte LED e foi obtida degradação completa do têxtil. Wang *et al.* (2022) também usaram o MIL-88A para degradar do meio aquoso, o antibiótico ofloxacina na concentração de 20 mg L⁻¹. A degradação do fármaco foi completa por reação foto-Fenton em 40 min, utilizando 0,25 g de MIL-88A, 1,0 mL de H₂O₂ e fonte visível. Dessa forma o MIL-88A é um fotocatalisador promissor no tratamento de água contaminada.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir membranas autolimpantes à base de PVDF e MOF tipo MIL-88A para tratamento do corante Reactive Black 5 em solução aquosa, visando possível reuso de água na indústria.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisador MOF MIL-88A por via hidrotermal;
- Caracterizar o MOF MIL-88A pelas técnicas de caracterização: DRX, TGA e FTIR;
- Produzir membranas autolimpantes através da deposição do MIL-88A por filtração à vácuo na matriz de membranas comerciais de PVDF;
- Avaliar o efeito de diferentes concentrações do MOF MIL-88A no processo de deposição na matriz de PVDF;
- Avaliar efeito de volume, pH e concentração do RB5 durante a filtração em membrana, através de parâmetros como fluxo e rejeição;
- Investigar o efeito de diferentes processos de degradação do RB5, como: adsorção, fotólise, fotocatalise heterogênea, fenton e foto-Fenton;
- Avaliar efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na reação foto-Fenton;
- Avaliar a reciclabilidade da membrana produzida por sucessivos ciclos de filtração-regeneração.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

A membrana comercial de PVDF utilizada foi da marca Sorblíne (tamanho do poro: 0,22 μm , diâmetro: 0,47 mm).

Foram utilizados o corante Reactive Black 5 (RB5); cloreto de ferro III (FeCl_3 - marca: Neon, pureza: 98 %); ácido fumárico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ - marca: Dinâmica, pureza: 99 %) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - marca: Neon).

4.2 SÍNTESE DO MOF MIL-88A

O MIL-88A foi sintetizado por via hidrotermal, conforme a Figura 4. Cloreto de ferro III (5 mmol, 8,112 g), ácido fumárico (5 mmol, 3,48 g) foram diluídos em 180 mL de água deionizada. Para uma homogeneização completa, o sistema foi colocado em agitador magnético (Kasvi, K40-1820H) a 80 rpm, 70°C por 10 minutos. A solução foi transferida para um reator de 210 mL de aço inoxidável revestido com Teflon que permaneceu na estufa (Nova Ética, 402 - 3N), a 70°C por 12 horas. O precipitado obtido foi centrifugado na centrífuga (Quimis, Q222T) por 45 minutos na velocidade 8 e lavado três vezes com água deionizada, e por fim, seco em estufa (Nova Ética, 402 - 3N) a 60°C por 10 horas (Xie *et al.* 2020). Após a secagem, foi possível obter um pó laranja.

Figura 4 - Síntese de MOF MIL-88A por reação hidrotermal.



Fonte: A autora (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÕES

A estrutura cristalina do MOF-MIL-88A sintetizado foi determinada pela técnica Difração de Raios X (DRX), que forneceu informações estruturais da amostra através de um difratômetro (SmartLab SE Rigaku), com radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda 1,5406 Å, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos com variação do ângulo 2θ entre 5 e 70°, incremento de 0,02° e velocidade de 1°.min⁻¹. As fases da estrutura do catalisador foram identificadas através dos padrões do Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD).

A identificação dos grupos funcionais do MOF-MIL-88A foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada em um espectrômetro Bruker Tensor II com ATR (Refletância Total Atenuada), usando 30 varreduras na faixa de infravermelho médio (número de onda entre 4000-850 cm⁻¹). A amostra foi colocada sobre o cristal de diamante do equipamento, cuja luz emitida com comprimentos de ondas na faixa do 30 infravermelho, produziu um sinal que representa a intensidade da luz. O sinal foi processado pela transformada de Fourier para gerar o gráfico dos espectros.

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade térmica do catalisador. A termobalança do equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH permitiu avaliar a perda de massa das amostras durante o aquecimento programado sob atmosfera inerte e/ou oxidante. Uma pequena quantidade de cada amostra foi transferida para um cadinho de alumina. A rampa de aquecimento programada foi de 25 a 900°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético a vazão de 50 mL.min⁻¹.

4.4 DEPOSIÇÃO DO MOF MIL-88A NA MEMBRANA PVDF

Para preparar a suspensão do catalisador, diferentes massas de MOF MIL-88A (0, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg) foram diluídas em 40 mL de água deionizada em um béquer de 250 mL. A solução foi homogeneizada com bastão de vidro e posteriormente em agitador magnético (Kasvi, K40-1820H) na velocidade de 80 rpm e 50°C por 30 minutos. Em seguida, a solução foi sonicada em ultrassom por 15 minutos. O MIL-88A presente na suspensão foi depositado na membrana de PVDF comercial por filtração a vácuo, conforme a Figura 5, que

mostra as etapas de imobilização, filtração do corante e regeneração das membranas incrustadas. A membrana produzida foi denominada PVDF/MIL-88A.

Figura 5 - Imobilização, filtração e regeneração da membrana de PVDF.

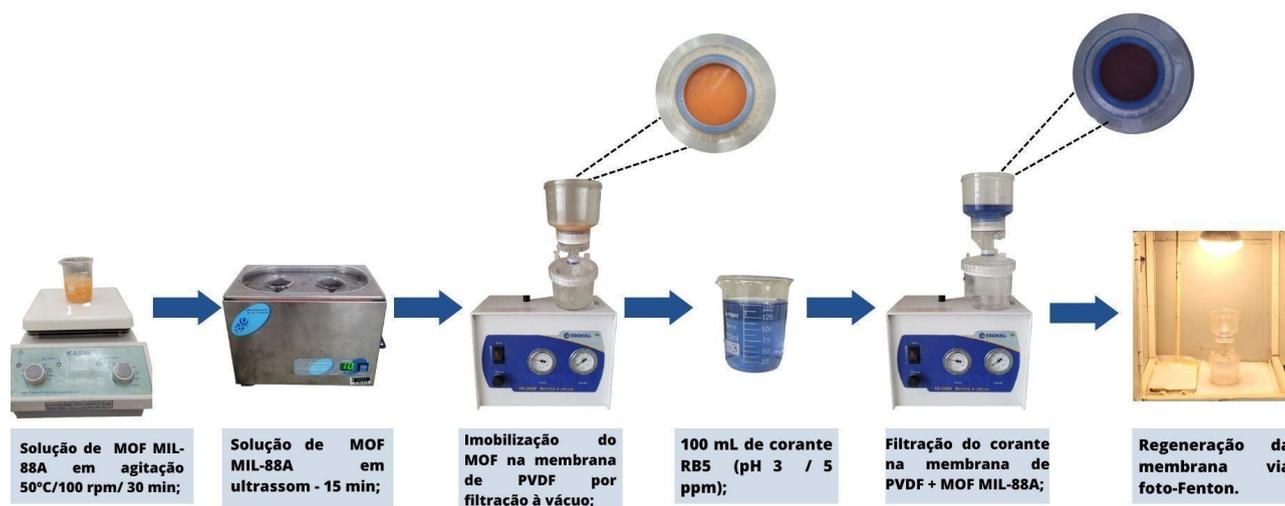


Figura 5. Imobilização, filtração e regeneração da membrana de PVDF.

Fonte: A autora (2023).

4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA NA FILTRAÇÃO

As diferentes soluções de corante RB5 foram filtradas em bomba à vácuo (Technal, TE-0581), na qual a membrana de PVDF estava imobilizada no filtro, como mostra a Figura 5. Para avaliar o desempenho das membranas de PVDF/MIL-88A, o fluxo de permeação de água através de cada membrana foi quantificado conforme a Equação 3:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta P \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde V (L) é o volume da solução; A (m²) é a área de superfície da membrana; ΔP é a pressão (bar) e Δt é o tempo de filtração (h).

O desempenho da filtração quanto à remoção de cor foi avaliado através da taxa de rejeição, calculada pela Equação 4:

$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_0} \cdot 100\% \right)$$

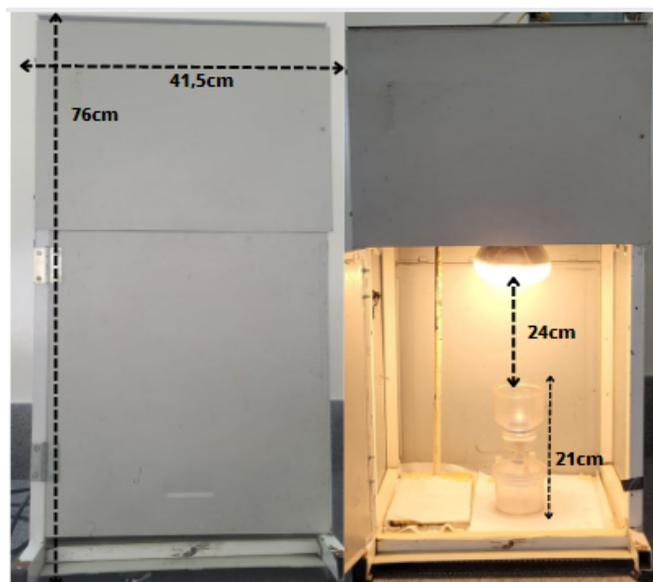
(Eq. 4)

Onde R é a rejeição; C_r é a concentração do filtrado; C_0 é a concentração da solução inicial de corante. A determinação das concentrações do RB5 antes e depois da filtração foi realizada por meio de espectroscopia UV-VIS (Meter, modelo SP-2000 UV).

4.6 REGENERAÇÃO DAS MEMBRANAS AUTOLIMPANTES

A regeneração das membranas incrustadas ocorreu por reação foto-Fenton. Esta reação teve o intuito de degradar o corante depositado na superfície das membranas na presença de uma solução de 20 mL de peróxido de hidrogênio (10 mmol.L^{-1}), em pH 3, e luz solar simulada (lâmpada UV, OSRAM 300W), conforme mostra a Figura 6. As membranas permaneceram na caixa de reação por 25 minutos, e em seguida foram lavadas com água destilada para retirar o H_2O_2 residual e secas à temperatura ambiente para serem reutilizadas em ciclos sucessivos de filtração-regeneração.

Figura 6 - Sistema fotocatalítico.



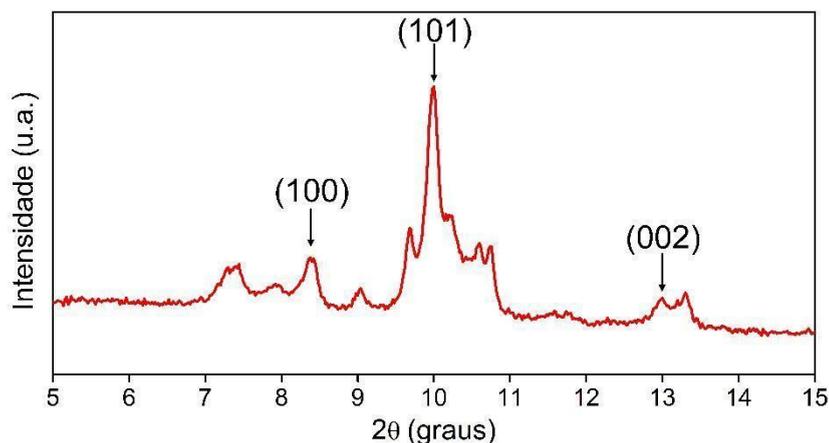
Fonte: A autora (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES

A estrutura cristalográfica do MOF MIL-88A foi determinada pela técnica DRX, apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Difratoograma do MOF MIL-88A.

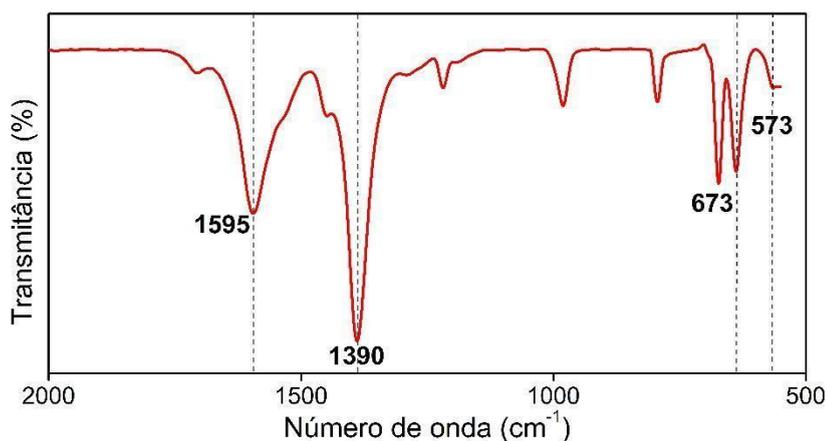


Fonte: A autora (2023).

O DRX do material apresentou picos característicos do MIL-88A que foram identificados em 8,4°, 10,0°, e 12,9° e são respectivos aos planos (100), (101) e (002). Esse resultado também foi obtido por XIE *et al.* (2020), confirmando que o material sintetizado é realmente o MOF esperado.

O espectro de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é exibido na Figura 8.

Figura 8 - Espectro FTIR do MOF MIL-88A.

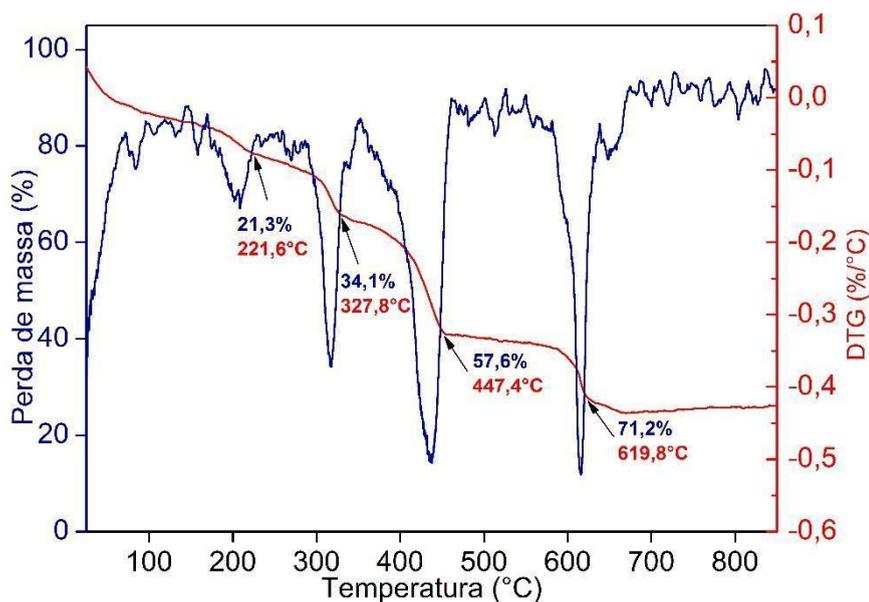


Fonte: A autora (2023).

A técnica de caracterização por FTIR permitiu a identificação da banda de absorção em 573 cm^{-1} que é equivalente à vibração do grupamento Fe-O do MIL-88A (KHANDELWAL *et al.*2021). Também foram identificadas bandas em 673 cm^{-1} , entre 1390 a 1595 cm^{-1} e em 3600 cm^{-1} que são respectivas ao grupo carbonil (C=O), a vibrações simétricas e assimétricas do grupo carboxil (-COOH) e a absorção de água.

A estabilidade térmica do MIL-88A foi caracterizada por análise termogravimétrica, conforme a Figura 9.

Figura 9 - TGA-DTG do MOF MIL-88A.



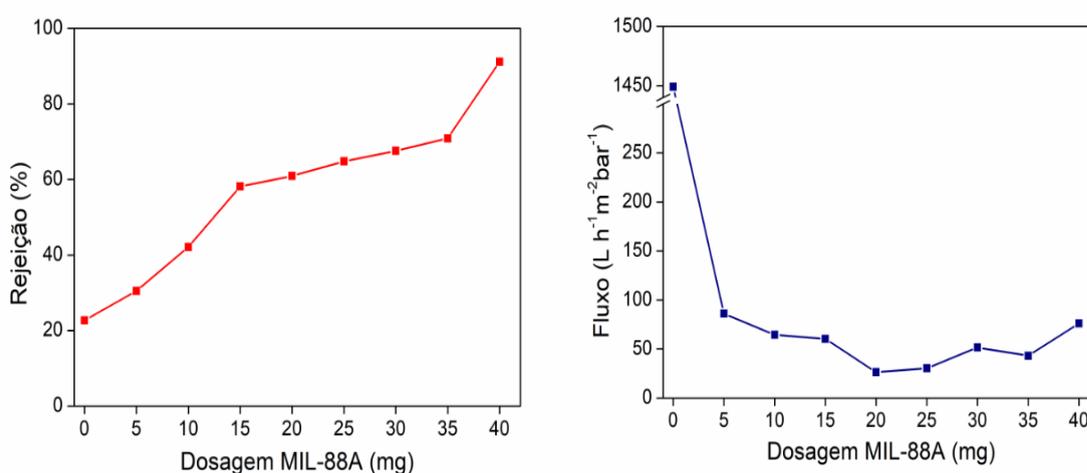
Fonte: A autora (2023).

Ao avaliar o comportamento térmico do MIL-88A entre 100 e 800°C pode-se observar que o principal evento de perda acontece entre 400 e 500°C, que está relacionada com a decomposição e colapso da estrutura orgânica do MOF e que o material atinge sua estabilidade térmica em temperaturas superiores a 650 °C. Resultados semelhantes foram publicados por Lin *et al.* (2015) e Bagherzadeh *et al.* (2018).

5.2 EFEITO DA DOSAGEM DE MOF MIL-88A NA FILTRAÇÃO

Foram avaliadas diferentes massas de MOF MIL-88A no desempenho de rejeição ao RB5 com a membrana de PVDF, conforme a Figura 10a.

Figura 10 - a) Taxa de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem de RB5 (5 ppm/100 mL/pH neutro) através das membranas autolimpantes de PVDF com diferentes dosagens de MIL-88A.



Fonte: A autora (2023).

Como esperado, a membrana de PVDF sem o MOF (membrana controle) exibiu baixa taxa de remoção de cor, com apenas 22,71% de rejeição ao RB5. É possível observar no gráfico que com o aumento gradual da dosagem, a rejeição do corante também aumenta. Entre 5 e 40 mg a rejeição manteve média 60,8%, a melhor rejeição foi obtida com 40 mg de MIL-88A, que proporcionou 91,15% de eficiência. A capacidade de rejeição das membranas é afetada principalmente pela hidrofiliicidade e também pela exclusão de tamanho (Zhong *et al.*

2012). O aumento da hidroflicidade é atribuída principalmente à existência de grupos Fe-MIL hidrofílicos depositados na superfície da membrana que retém as moléculas orgânicas e é permeável à passagem de água. Portanto, é possível afirmar que o aumento da concentração do catalisador para 40 mg aumentou a capacidade de separação da membrana. O aumento da dose para 45 mg de MIL-88A, no entanto, provocou não uniformidade da camada de MOF, sendo assim, a membrana foi descartada e não foram testadas maiores concentrações do catalisador.

A Figura 10b mostra que antes da adição do MOF o fluxo da membrana controle estava elevado em $1449 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, diminuindo consideravelmente após a deposição do MIL-88A, na membrana com 5 mg o fluxo foi de $86,16 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Entre 5 e 40 mg de MIL-88A, o fluxo manteve média $54,84 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$. É importante destacar que com 40 mg de MIL-88A o fluxo da membrana foi $76,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}\text{bar}^{-1}$. Este estudo verificou que o aumento da concentração do catalisador MOF houve consequente diminuição da permeabilidade da membrana ao RB5, isto pode ser explicado pelo preenchimento dos poros pelo MIL-88A depositado na superfície da membrana que acaba aumentando a perda de carga. Ainda que o fluxo à passagem do RB5 pela membrana PVDF/MIL-88A tenha diminuído, foi levado em consideração a alta eficiência de rejeição alcançada pela membrana com 40 mg de MIL-88A, sendo assim, essa concentração foi definida como a melhor condição do estudo e fixada nos estudos seguintes.

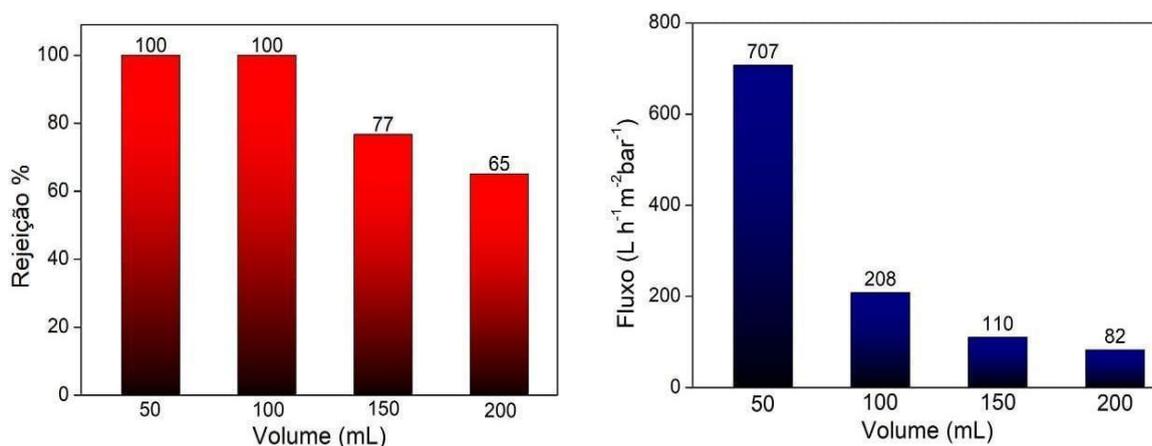
5.3 EFEITO DO VOLUME DA SOLUÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO

A membrana de PVDF/MIL-88A também foi avaliada quanto à eficiência de separação de diferentes volumes de RB5 para definir um valor ótimo. Foram filtradas soluções de 50, 100, 150 e 200 mL, os resultados de rejeição e fluxo podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 - a) Taxa de rejeição (%) e **b)** Fluxo à passagem de diferentes volumes de RB5 (5 ppm / pH neutro) pela membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).

a)

b)



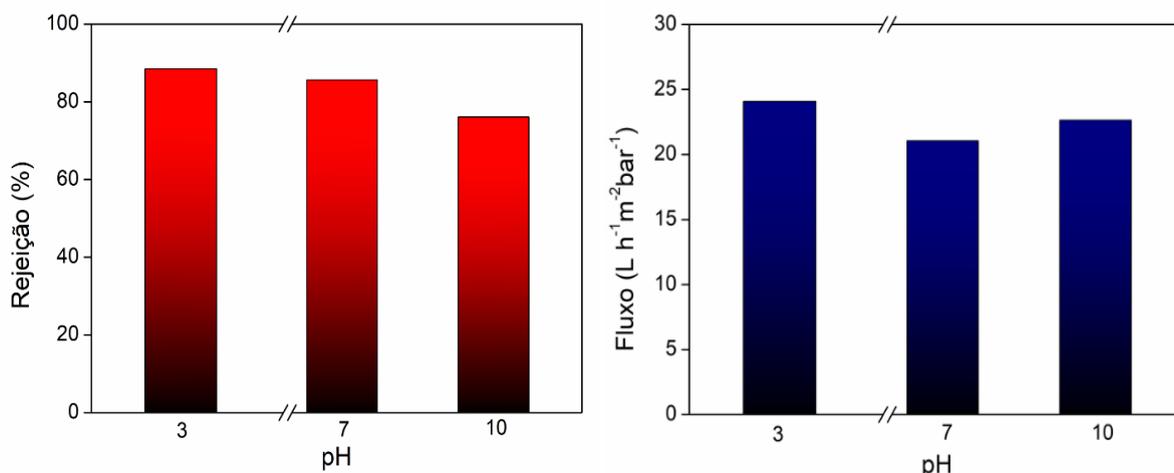
Fonte: A autora (2023).

A remoção de cor foi completa com 50 mL e 100 mL de corante, exibindo taxa de rejeição de 100%. Após 100 mL é possível observar que a rejeição diminuiu para 77%, já ao filtrar as soluções de 150 mL e 200 mL de RB5 a rejeição caiu de 77% para 65%, indicando que a medida que o volume do efluente aumenta a membrana tende a saturar devido ao acúmulo de moléculas de corante na superfície. Em relação ao fluxo, mostrado na Figura 11b, observa-se que este caiu de 707,26 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ para 208,16 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ quando o volume da solução aumentou de 50 para 100 mL, devido ao aumento da perda de carga. Com o aumento do volume da solução de 100 mL para 150 mL, o fluxo caiu 55,88 %, e por fim, com solução de 200 mL de RB5, a membrana apresentou o menor fluxo de 82,36 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Apesar da redução do fluxo, a remoção de cor foi completa na solução de 100 mL, portanto, foi determinado que 100 mL é o volume ótimo do estudo e foi utilizado nas etapas seguintes.

5.4 EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO

O desempenho da membrana de PVDF/MIL-88A também foi avaliado quanto ao pH da solução de RB5, foram investigadas as faixas de pH 3, 7 e 10 na filtração do efluente (100 mL / 5 ppm), conforme a Figura 12a.

Figura 12 - a) Taxa de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem da solução de RB5 (5 ppm /100 mL) em diferentes faixas de pH pela membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).



Fonte: A autora (2023).

Na figura 12a, observa-se que a maior eficiência de remoção de cor foi alcançada em pH 3, com 88,45% de rejeição. Com o aumento da faixa de pH da solução, é possível observar que a rejeição diminuiu, em pH 7 a rejeição foi de 85,63% e em pH 10 foi 76,05%. O aumento do pH diminuiu 14,05% a eficiência de separação da membrana de PVDF/MIL-88A. Na figura 9b é apresentado os valores de fluxo à passagem de RB5, nota-se que o maior fluxo foi alcançado com a filtração da solução de pH 3 com 24,08 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, em seguida na solução de pH 10, com 21,05 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, e por último, o menor fluxo foi de 22,63 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ na filtração da solução de pH 7.

Segundo a literatura, o valor de pH de uma solução pode ser ajustado para aumentar a capacidade de adsorção com o aumento da atração eletrostática entre o MOF e o poluente, pois em um processo típico de adsorção, a capacidade de adsorção também está relacionada à parâmetros como pH e temperatura (Gu *et al.* 2020).

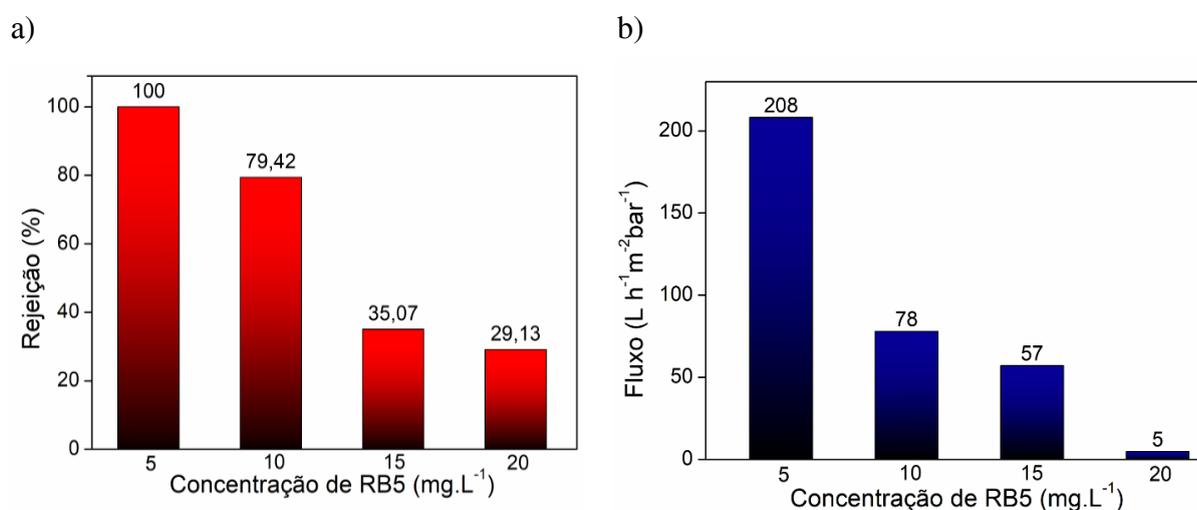
A explicação do fenômeno que está explícito na figura 12a está possivelmente relacionado com a interação entre o MIL-88A e o corante RB5 no tocante às disposições de cargas superficiais. Segundo Li e colaboradores (2019), o ponto isoelétrico do MIL-88A é em torno de 7, desta forma, em pH abaixo do ponto isoelétrico promove a migração de cargas positivas para a superfície do MIL-88A, favorecendo a interação com o RB5 já que o mesmo tem caráter aniônico. O aumento do pH acima do ponto isoelétrico promove a migração de cargas negativas para a superfície do MIL-88A, o que resulta na repulsão das moléculas de corante, promovendo a menor rejeição.

Com relação ao fluxo, não foi observada variação significativa, indicando que a variável pH tem pouco efeito sobre o fluxo. Isso pode estar associado à baixa concentração de corante utilizada no ensaio, assim, mesmo todo o corante sendo completamente retido, a perda de carga não aumentou.

5.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE RB5 NA FILTRAÇÃO

O efeito da concentração de corante também foi avaliado e as porcentagens de rejeição do RB5 ao final da filtração são mostradas na Figura 13a.

Figura 13 - a) Taxa de rejeição (%) b) fluxo à passagem da solução de RB5 (100 mL /pH 3) em diferentes concentrações através da membrana autolimpante PVDF/MIL-88A (40 mg).



Fonte: A autora (2023).

Como observado, a eficiência de remoção de cor diminuiu gradualmente com o aumento da concentração de RB5. Com 5 ppm a remoção de cor foi completa, mas com o aumento para 10 ppm de corante houve queda da rejeição de 100 % para 79,42%. Em seguida, com 15 ppm de RB5 a rejeição caiu praticamente pela metade com 35,07% de remoção, e por fim, com 20 ppm de RB5 a rejeição foi de 29,13%. Este fenômeno pode ser decorrente da

saturação da superfície do MOF por camadas sobrepostas de moléculas de corante até o limite, impossibilitando a interação com novas moléculas, resultando numa menor capacidade de retenção das mesmas.

Já com relação ao fluxo, apresentado na Figura 13b, quando a concentração do corante foi de 5 ppm, o fluxo alcançou $208,16 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, mas diminuiu significativamente com o aumento da solução para 10 ppm cujo fluxo foi de $77,87 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Já na filtração de 15 ppm de RB5 o fluxo foi de $57 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ até atingir o valor mínimo de $5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ com a solução de 20 ppm. A saturação dos poros, possivelmente, promoveu o aumento da perda de carga, dificultando a passagem do líquido. Na Figura 14 é possível observar a filtração da solução de 20 ppm de RB5.

Figura 14 - Filtração da solução de Reactive Black 5 (20 ppm) pela membrana PVDF/MIL-88A.



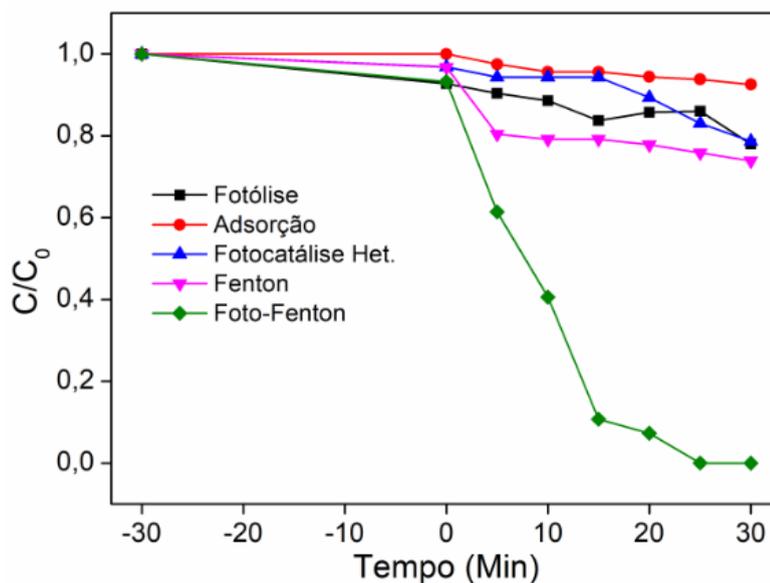
Fonte: A autora (2023).

Devido à alta rejeição e o melhor fluxo, 5 ppm foi definida como a concentração ótima do estudo e foi fixada para os estudos seguintes. Ainda que esta seja uma concentração baixa para fins industriais, deve-se considerar que este é um estudo preliminar.

5.6 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO RB5

A Figura 15 mostra o desempenho de 5 diferentes processos de degradação do corante RB5, nas condições ótimas já definidas, isto é, volume de 100 mL e concentração de 5 ppm.

Figura 15 - Efeito de diferentes processos de degradação do corante Reactive Black 5 (5 ppm /100 mL /pH 3).



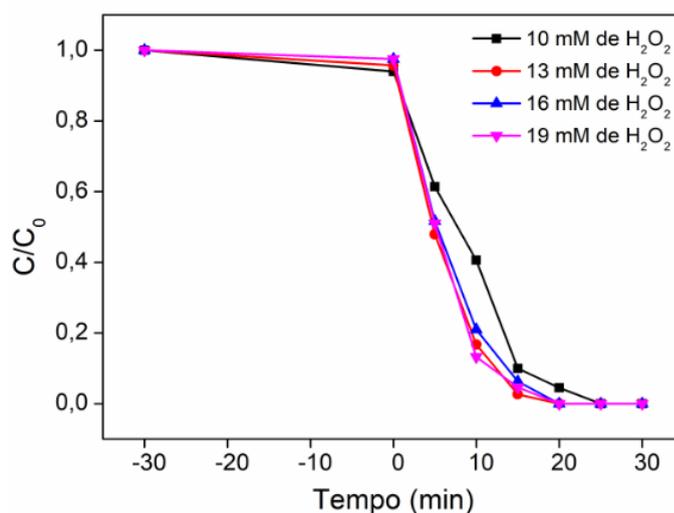
Fonte: A autora (2023).

O processo de adsorção (ausência de luz e H_2O_2) não foi significativo para a remoção do corante, degradando apenas 7,44 % após 30 minutos. A fotólise (apenas luz e ausência de catalisador) e a fotocatalise heterogênea (com luz e sem H_2O_2) também apresentaram baixa eficiência, com degradação de apenas 22 % e 21,35 %, respectivamente, após o término da reação. A reação de Fenton (adição de H_2O_2 , ausência de luz e pH 3) também não apresentou resultado satisfatório, removendo apenas 26,1 %. Como é possível notar no gráfico, o melhor processo de degradação do estudo foi a reação foto-Fenton (adição de H_2O_2 , presença de luz e pH 3) que promoveu 100% de degradação do Reactive Black 5 em condições ótimas.

5.7 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2

Neste estudo, o efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de 100 mL de RB5 (5 ppm) foi investigado nas concentrações de 10, 13, 16 e 19 mmol.L⁻¹ na reação de foto-Fenton sob pH 3, conforme a Figura 16.

Figura 16 - Efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (20 mL) na degradação de RB5 (5 ppm/100 mL/ pH3).



Fonte: A autora (2023).

É possível observar no gráfico acima que após o aumento da concentração de 10 mmol.L⁻¹ para 13 mmol.L⁻¹ a degradação do corante ocorreu de forma mais rápida, no entanto, entre 13 e 19 mmol.L⁻¹ não houve diferença significativa no tempo e na eficiência de degradação de RB5, sendo portanto, escolhida a concentração de 13 mmol.L⁻¹ como ótima, considerando a economia do reagente e diminuição do tempo. A avaliação da concentração de peróxido de hidrogênio é importante porque o principal custo associado às reações de Fenton e foto-Fenton é a concentração deste reagente (Uzunoğlu *et al.* 2019).

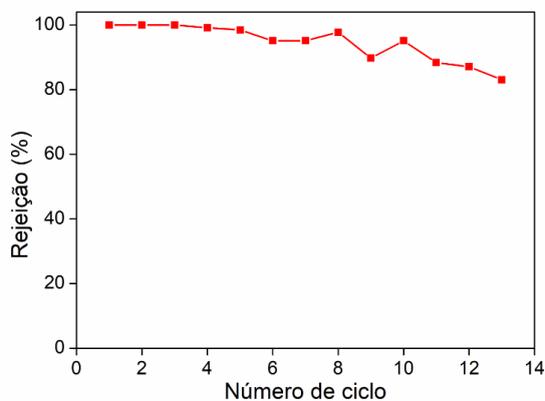
Não foram avaliadas maiores concentrações neste estudo pois, segundo a literatura, altas concentrações de H₂O₂ implicam na eliminação de radicais •OH gerando radicais perihidroxila (•HO₂), que é um oxidante menos forte em comparação aos radicais •OH (Uzunoğlu *et al.* 2019). Podendo o •HO₂ formado consumir ainda mais os radicais •OH sendo prejudicial para a reação. Portanto, 13 mmol.L⁻¹ foi definida como a melhor condição deste estudo.

5.8 RECICLABILIDADE DA MEMBRANA AUTOLIMPANTE PVDF/MIL-88A

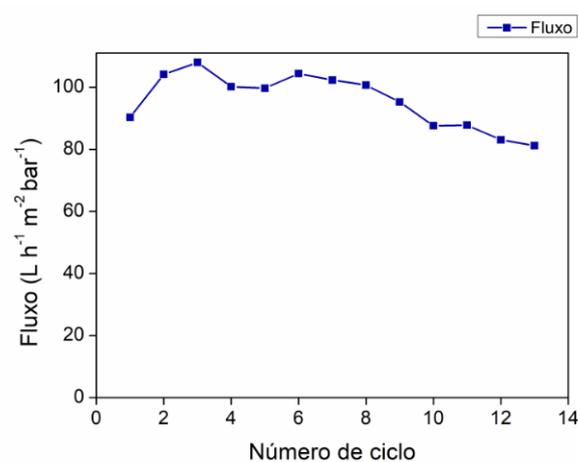
A capacidade de reciclabilidade da membrana de PVDF/MIL-88A foi avaliada durante ciclos sucessivos de filtração-regeneração, e os resultados podem ser observados na Figura 17.

Figura 17 - a) Taxas de rejeição (%) e b) Fluxo à passagem da solução de RB5 (5 ppm /100 mL/ pH 3) pela membrana PVDF/MIL-88A (40 mg) por ciclos sucessivos de filtração-regeneração.

a)



b)



Fonte: A autora (2023).

É possível observar na Figura 17a que a membrana de PVDF/MIL-88A manteve alta eficiência de rejeição nos 13 ciclos de filtração-regeneração. Nos três primeiros ciclos a rejeição foi de 100%, após o 4º ciclo a remoção de cor caiu ligeiramente para 99,12% e foi diminuindo gradualmente até chegar em 83,05% de remoção de cor no último ciclo, mantendo uma média de 94,53 % de rejeição ao RB5 durante os 13 ciclos. A redução da eficiência de separação pode ser explicada pelas fissuras que foram sendo formadas na superfície da membrana ao decorrer dos ciclos. Já o fluxo de permeação apresentou uma média de 95,72 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ durante todos os ciclos, sendo observado na Figura 17b. Após 6 ciclos houve redução no fluxo de permeação que estava em 104,38 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ e caiu gradativamente até chegar em 81,16 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ na última filtração. Foi possível reutilizar a membrana de PVDF/MIL-88A por 13 vezes sem perder significativamente a eficiência de rejeição, assim a membrana produzida foi eficiente para o tratamento de 1,3 L de corante RB5 (5 ppm / pH 3) em 13 ciclos sucessivos.

6 CONCLUSÃO

A síntese do MOF MIL-88A foi confirmada pelas técnicas de difração de raios X, FTIR e TG. A membrana autolimpante de PVDF/MIL-88A foi sintetizada através de uma etapa simples de deposição do MIL-88A na matriz de PVDF.

Em condições ótimas, a dosagem de MIL-88A ideal para a membrana produzida foi de 40 mg, o volume ótimo para a filtração foi 100 mL, em pH 3, na concentração de 5 ppm de RB5; por meio da reação foto-Fenton foi possível alcançar uma completa remoção de cor do efluente, enquanto que a melhor concentração de H₂O₂ utilizado nesta reação foi de 13 mmol.L⁻¹. Por fim, foi possível obter alta taxa de rejeição ao RB5 (5 ppm /100 mL /pH 3) com uma média de 94,53 % de remoção de cor e fluxo de permeação com uma média de 95,72 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ durante 13 ciclos através da membrana PVDF/MIL-88A produzida.

Foi possível perceber que a eficiência de rejeição da membrana não caiu significativamente ao decorrer dos ciclos, indicando que a membrana produzida não foi saturada e suportaria mais filtrações, portanto faz-se necessário o estudo completo da reciclabilidade desta membrana até a completa perda de eficiência.

A membrana PVDF/MIL-88A produzida neste estudo foi eficiente para a separação de RB5 em condições otimizadas, sendo assim, este estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de outras membranas autolimpantes a partir de PVDF e MOFs para tratamento de efluentes têxteis reais e outras emulsões. Posteriormente, o efluente tratado será analisado toxicologicamente por *Vibrio Fischeri*, através do ensaio Microtox. O estudo do tratamento de RB5 e/ou outros contaminantes terá continuidade no mestrado (PPGBiotec).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, N. et al. Insights into metal-organic frameworks-integrated membranes for desalination process: A review. **Desalination**, v. 500, p. 114867, 2021.
- AHMED, K., REHMAN, F., Pires, C.T.G.V.M.T., RAHIM, A., Santos, A. L., AIROLD, C. Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, 236, 167 – 175, 2016.
- ALVES, Adriana Thays Araújo et al. Transport Behavior of RB5 Dye in Alluvial Soil in the Northeast of Brazil. **Water**, v. 14, n. 7, p. 1000, 2022.
- AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ANADÃO, Priscila. Ciência e tecnologia de membranas. **Artliber Editora Ltda. São Paulo**, 2010.
- ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- ARIMI, Milton M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.
- ASAD, S. et al. Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. **Bioresource technology**, v. 98, n. 11, p. 2082-2088, 2007.
- BAATI, Tarek et al. In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal-organic frameworks. **Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 1597-1607, 2013.
- BAO, Ruiyu et al. Synthesize of in-situ polymerized PVDF/Fe-MILs membranes for highly efficient organic pollutants degradation and photocatalytic self-cleaning. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 180, p. 111463, 2023.
- BHATIA, Deepika et al. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 19, p. 1836-1876, 2017.
- BRAILE, Pedro Marcio. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. In: **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 1993. p. 764-764.
- BUTANI, Siddharth A.; MANE, Sachin J. Coagulation/flocculation process for cationic, anionic dye removal using water treatment residuals—a review. **Int J Sci Technol Manag**, v. 6, n. 4, p. 1-5, 2017.
- CARNEIRO, Patricia A.; NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; ZANONI, Maria Valnice B. Homogeneous photodegradation of CI Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.
- CHANG, Ming; SHIH, Yang-hsin. Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism, temperature and pH effects. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 235-242, 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, 2018.

COSTA, GABRIELA; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 19, p. 63-84, 2016.

DA SILVA DIAS, Fernando Ferreira et al. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, p. 4-9, 2018.

DA SILVA FILHO, Antônio Romão Alves et al. Classificação, caracterização e diagnóstico das Lavanderias de Beneficiamento de Jeans na Cidade de Caruaru-PE, no Agreste Pernambucano. **Research, society and development**, v. 10, n. 1, p. e57810112186-e57810112186, 2021.

DANTAS, Érica Janaina de Moraes. **Síntese de nanopartículas de prata sobre óxido de zinco e latão para fotodegradação de corante têxtil**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

DHARUPANEEDI, Suhas P. et al. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 850-866, 2019.

DE BRITO SILVA, Leonardo Romero et al. **SÍNTESE DA ZÉOLITA ZSM-5 PARA SER UTILIZADA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-3R: INFLUÊNCIA DO pH**.

DENG, Hui et al. Decolorization of Reactive Black 5 by Mesoporous Al₂O₃@ TiO₂ Nanocomposites. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. s1, p. S230-S242, 2019.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water research**, v. 40, n. 20, p. 3683-3694, 2006.

DICKHOUT, Janneke Marrit et al. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of colloid and interface science**, v. 487, p. 523-534, 2017.

DINIZ, Larissa Marques. Avaliação do reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar. 2015.

DUARTE, Armando Dias; DA SILVA, Gilson Lima. Aplicação da ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV) no processo de tratamento de efluentes em uma lavanderia de beneficiamento de jeans. **Exacta**, v. 18, n. 2, p. 355-367, 2020.

EL BOURAIE, Mohamed; EL DIN, Walaa Salah. Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 5, p. 209-216, 2016.

FIGUEIREDO, Mariele; DOS SANTOS, Eliane Pereira; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 79-91, 2014.

FU, Huifen et al. Room-temperature preparation of MIL-88A as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of rhodamine B and bisphenol a under visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 125, p. 110806, 2020.

GAUTAM, Sanjeev et al. Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103726, 2020.

GU, Qilin et al. Metal–Organic Frameworks (MOFs)-boosted filtration membrane technology for water sustainability. **APL Materials**, v. 8, n. 4, 2020.

GUERRA, MM Hinojosa et al. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. **Water research**, v. 156, p. 232-240, 2019.

Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP (2020). Arranjos Produtivos Locais. <http://www.itep.br/arranjosprodutivoslocais>.

HOLKAR, Chandrakant R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

ISLAM, Tarekul et al. Impact of textile dyes on health and ecosystem: A review of structure, causes, and potential solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 4, p. 9207-9242, 2023.

ISLAM, Tarekul; HALIM, Abdul. Washing defects and remedial actions of denim garments and statistical review of denim sectors in emerging economy. **Journal of Management Science e Engineering Research**, v. 4, n. 1, p. 30-40, 2021.

KAUR, Parminder; KUSHWAHA, Jai Prakash; SANGAL, Vikas Kumar. Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: degradation pathway and disposability study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 242-252, 2018.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KAVITHA, M. K. et al. Visible light responsive superhydrophilic TiO₂/reduced graphene oxide coating by vacuum-assisted filtration and transfer method for self-cleaning application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 113, p. 105011, 2020.

KHULBE, K. C.; FENG, C.; MATSUURA, T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 2, p. 855-895, 2010.

KUMARI, Priyanka; BAHADUR, Nupur; DUMÉE, Ludovic F. Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants–A review. **Separation and Purification Technology**, v. 230, p. 115878, 2020.

KUNDU, Sukanya; KARAK, Niranjan. Polymeric photocatalytic membrane: An emerging solution for environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, v. 438, p. 135575, 2022.

LANGFORD, C. H. **Fast kinetic spectrometry and automated trace analysis**. ASTM International, 1975

LEONG, Sookwan et al. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of**

Membrane Science, v. 472, p. 167-184, 2014.

LI, Jie et al. Novel sensing platform based on gold nanoparticle-aptamer and Fe-metal-organic framework for multiple antibiotic detection and signal amplification. **Environment international**, v. 125, p. 135-141, 2019.

LI, Yong et al. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 62-67, 2017.

LI, Yu-Xuan et al. Marigold-flower-like TiO₂/MIL-125 core-shell composite for enhanced photocatalytic Cr (VI) reduction. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105451, 2021.

LI, Zhao et al. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn-Al LDH with excellent photocatalytic activity. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 18, p. 12795-12806, 2018.

LIANG, Lihua et al. Application of Photo-Fenton-Membrane Technology in Wastewater Treatment: A Review. **Membranes**, v. 13, n. 4, p. 369, 2023.

LIN, Kun-Yi Andrew; CHANG, Hsuan-Ang; HSU, Chung-Jun. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of Rhodamine B in water. **Rsc Advances**, v. 5, n. 41, p. 32520-32530, 2015.

LIM, Yu Jie et al. Emerging materials to prepare mixed matrix membranes for pollutant removal in water. **Membranes**, v. 11, n. 7, p. 508, 2021.

LIU, Xiaocheng et al. Iron containing metal-organic frameworks: structure, synthesis, and applications in environmental remediation. **ACS applied materials e interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20255-20275, 2017.

LIU, Xiaoge et al. Application of metal organic framework in wastewater treatment. **Green Energy e Environment**, 2022.

MACÊDO, Jacqueline da Silva. **Avaliação do uso de água e geração de efluentes no processo de beneficiamento de jeans: estudo de caso de lavanderias industriais de Toritama/PE**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

MALAEB, Lilian; AYOUB, George M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 1-8, 2011.

MENDEZ-ARRIAGA, Fabiola; ESPLUGAS, Santiago; GIMENEZ, Jaime. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water research**, v. 44, n. 2, p. 589-595, 2010.

MENG, Fangang et al. Application of fractal permeation model to investigate membrane fouling in membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 262, n. 1-2, p. 107-116, 2005.

MENG, Yingshuang et al. A high-flux mixed matrix nanofiltration membrane with highly water-dispersible MOF crystallites as filler. **Journal of Membrane Science**, v. 591, p. 117360, 2019.

MIERZWA, José Carlos et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com

os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 78-87, 2008.

MITTAL, Jyoti. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113017, 2021.

MORADIHAMEDANI, P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. **Polymer Bulletin**, v. 79, n. 4, p. 2603-2631, 2022.

MOURA, Priscila Gonçalves et al. Água de reúso: uma alternativa sustentável para o Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, p. 791-808, 2020.

NACHIYAR, C. Valli et al. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, p. 100339, 2023.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, JJJoHm. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

PARK, Ho Bum et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. **Science**, v. 356, n. 6343, p. eaab0530, 2017.

PARTAL, Recep et al. Recovery of water and reusable salt solution from reverse osmosis brine in textile industry: A case study. **Water Resources and Industry**, v. 27, p. 100174, 2022.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PUBCHEM. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 135442967, Reactive Black 5; [acesso em: 3 de julho de 2023]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive-Black-5>.

QING, Weihua et al. Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 583, p. 118-138, 2019.

RAMALINGAM, Gomathi et al. A review of graphene-based semiconductors for photocatalytic degradation of pollutants in wastewater. **Chemosphere**, v. 300, p. 134391, 2022.

RANGEL, F.; CORTELETTI, R. **O polo confeccionista do Agreste Pernambucano: origens e configurações atuais**. Estudos de Sociologia, Araraquara, v. 27, n. 00, e022013, Jan./Dez. 2022. e-ISSN: 1982-4718.

REN, Yi et al. MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 312-321, 2019.

- SANTOS, Fernanda Lima dos. **Degradação do corante têxtil RB5 em efluente modelo via processo de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton visando o reuso de água.** 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
- SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2-3, p. 187-192, 2007.
- SONG, Wenjiao et al. Rational construction of self-supported triangle-like MOF-derived hollow (Ni, Co) Se 2 arrays for electrocatalysis and supercapacitors. **Nanoscale**, v. 11, n. 13, p. 6401-6409, 2019.
- STASINAKIS, Athanasios S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. **Global NEST journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
- TAN, Chung-En; SU, En-Chin; WEY, Ming-Yen. Mixed imidazole ligand MIL-88A for enhanced photo-Fenton decomposition of azo dye. **Solar Energy**, v. 246, p. 89-103, 2022.
- TAN, Yuanming et al. A new MOFs/polymer hybrid membrane: MIL-68 (Al)/PVDF, fabrication and application in high-efficient removal of p-nitrophenol and methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 215, p. 217-226, 2019.
- TENG, Jiaheng et al. Membrane fouling by alginate in polyaluminum chloride (PACl) coagulation/microfiltration process: Molecular insights. **Separation and Purification Technology**, v. 236, p. 116294, 2020.
- UZUNOGLU, Deniz et al. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as an effective photocatalyst for photo Fenton-like degradation of methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, v. 172, p. 96, 2019.
- VIJAYKUMAR, M. H. et al. Decolourization of naphthalene-containing sulfonated azo dyes by *Kerstersia* sp. strain VKY1. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 2, p. 204-211, 2007.
- WANG, Dengke et al. Visible-light-induced tandem reaction of o-aminothiophenols and alcohols to benzothiazoles over Fe-based MOFs: Influence of the structure elucidated by transient absorption spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 349, p. 156-162, 2017.
- WANG, Dongfang et al. Study on the copper (II)-doped MIL-101 (Cr) and its performance in VOCs adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 28109-28119, 2018.
- WANG, Jian-Feng et al. Efficient ofloxacin degradation via photo-Fenton process over eco-friendly MIL-88A (Fe): Performance, degradation pathways, intermediate library establishment and toxicity evaluation. **Environmental Research**, v. 210, p. 112937, 2022.
- WU, Qiangshun et al. Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: Acceleration of Fe (II)/Fe (III) cycle under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, p. 118282, 2020.
- XIE, Atian et al. Graphene oxide/Fe (III)-based metal-organic framework membrane for enhanced water purification based on synergistic separation and photo-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 264, p. 118548, 2020.

- XIE, Atian et al. Photo-Fenton self-cleaning PVDF/NH₂-MIL-88B (Fe) membranes towards highly-efficient oil/water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117499, 2020.
- XU, Yinghui et al. Designing heterogeneous MOF-on-MOF membrane with hierarchical pores for effective water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 658, p. 120737, 2022.
- YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International journal of environmental science and technology**, v. 16, p. 1193-1226, 2019.
- ZHANG, Sui et al. Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD). **water research**, v. 52, p. 112-121, 2014.
- ZHENG, Yijian et al. Photo-Fenton Antifouling Membrane Based on Hydrophilized MIL-88A for Sustainable Treatment of Colored Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 50, p. 18503-18513, 2022.
- ZHOU, Siyu et al. Self-cleaning loose nanofiltration membranes enabled by photocatalytic Cu-triazolate MOFs for dye/salt separation. **Journal of Membrane Science**, v. 623, p. 119058, 2021.
- ZHONG, Pei Shan et al. Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 417, p. 52-60, 2012.
- ZWANE, Simphiwe et al. Hydrophilic polysulfone/Lantana camara mixed matrix membranes for the removal of dyes from water. **Surfaces and Interfaces**, v. 13, p. 216-223, 2018.