



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LARISSA DIAS REBOUÇAS

**REUTILIZAÇÃO DE FIOS DE POLIAMIDA NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

CAMPINA GRANDE - PB

JUNHO/2022

LARISSA DIAS REBOUÇAS

**REUTILIZAÇÃO DE FIOS DE POLIAMIDA NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

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

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

Orientadora: Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros

Coorientadora: Prof. Dra. Ana Clara Lopes Marques

CAMPINA GRANDE - PB

JUNHO/2022

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

R292r Reboucas, Larissa Dias.

Reutilização de fios de poliamida na obtenção de membranas para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis [manuscrito] / Larissa Dias Reboucas. - 2022.

116 p. : il. colorido.

Digitado.

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

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

"Coorientação: Profa. Dra. Ana Clara Lopes Marques, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa"

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

21. ed. CDD 668.42

LARISSA DIAS REBOUÇAS

**REUTILIZAÇÃO DE FIOS DE POLIAMIDA NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

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

Aprovada em: 30/06/2022

Keila Machado de Medeiros

Prof. Dra. Keila Machado de Medeiros
Orientadora
CETENS – UFRB

Ana Clara Lopes Marques

Prof. Dra. Ana Clara Lopes Marques
Coorientador
CERENA – IST ULISBOA

Carlos Antônio Pereira de Lima

Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima
Examinador Interno
DESA – UEPB

Wilton Silva Lopes

Prof. Dr. Wilton Silva Lopes
Examinador Interno
DESA – UEPB

LHCarvalho

Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Externa
UAEMa – UFCG

**CAMPINA GRANDE - PB
JUNHO/2022**

RESUMO

Este estudo aborda uma nova forma de utilização para um material de descarte, a Poliamida 66 (PA66), como matéria-prima para a produção de membranas aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis. Membranas de microfiltração foram preparadas pela técnica de inversão de fases a partir do resíduo de fibra sintética de PA66 proveniente da indústria automobilística, adicionando 1, 3 e 5% de dióxido de titânio (TiO_2) para melhorar a porosidade das membranas. Avaliaram-se os filmes de membranas por meio de técnicas de caracterização reológica, morfológica e medidas de fluxo. Os resultados indicam que as viscosidades das soluções híbridas aumentaram com o aumento no teor de TiO_2 pois este promoveu a formação de uma suspensão mecanicamente estável em uma baixa taxa de cisalhamento. A análise de Microscopia de Força Atômica revelou que as membranas de PA66 pura e híbridas possuem superfícies irregulares confirmadas pelos parâmetros de rugosidade, e esse aumento foi diretamente proporcional ao teor de TiO_2 adicionado. As análises de MEV por emissão de campo mostraram um aumento na superfície porosa das membranas após adição de TiO_2 , confirmado no teste de porosidade, mesmo que esse aditivo tenha aumentado a densidade das membranas híbridas. As membranas com adição de TiO_2 apresentaram menores valores de ângulo de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, correspondendo a uma maior hidrofiliabilidade, devido à característica de absorção de água dos materiais presentes. Os ensaios de fluxo com a água apresentaram inicialmente uma diminuição e, em seguida, estabilizaram em torno de 30 min de operação, devido à uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas, que seguiu até o fim do processo, ao longo de 60 min. Diante do exposto, foi constatado que a introdução do TiO_2 alterou as propriedades reológicas das soluções, bem como a morfologia das membranas híbridas. As rugosidades e a permeabilidade das membranas híbridas foram maiores do que a da membrana pura, indicando existência de poros nas suas superfícies. Além disso, a carga inorgânica incorporada proporcionou um aumento no fluxo permeado com água, com destaque para a membrana de PA66/3% TiO_2 . Produziu-se um efluente com corante em diferentes concentrações para avaliar o efeito do teor de partículas no fluxo das membranas em sua eficiência de remoção. Os resultados mostraram que à medida que a concentração de corante no efluente aumentava, o fluxo permeado da membrana diminuía. Porém, a concentração de corante no efluente produzido não afetou o rendimento das membranas em reter o corante, todas as composições testadas removeram acima de 98% de corante no permeado produzido. Em ambos os testes, os melhores fluxos foram produzidos na pressão de 1,5 bar, utilizando a membrana PA66/3% TiO_2 , sendo que para os testes contendo corante, todas as membranas produziram um maior volume de permeado na concentração de 100 mg.L^{-1} de corante vermelho. O permeado produzido por todas as membranas atende aos padrões de qualidade da água testa no que se refere à cor, pH e turbidez. Portanto, ficou constatado que as membranas híbridas obtidas apresentam potencial para o tratamento de corantes têxteis.

Palavras-chave: resíduo industrial, membranas híbridas, inversão de fases, tratamento de efluentes, corante.

ABSTRACT

This study addresses a new way of using a waste material, polyamide66, replacing it as a raw material in the production of membranes for treating textile effluents. Microfiltration membranes were prepared by phase inversion using polyamide66 (PA66) synthetic fiber residue from the automotive industry, and adding 1, 3, and 5% titanium dioxide (TiO₂) to increase membrane porosity. The solutions and membrane films were evaluated with morphological characterization techniques and flux measurements. The viscosities of hybrid solutions increased with the increase in TiO₂ content because it has a high surface available for adsorption in PA66 chains, promoting the formation of a mechanically stable suspension at a low shear rate. The AFM analysis showed that the pure and hybrid PA66 membranes have irregular surfaces confirmed by the roughness parameters, and this increase was directly proportional to the added content of TiO₂. Field emission SEM analyses showed an increase in the porous surface of the membranes after TiO₂ addition, confirmed in the porosity test, even though this addition has increased the density of the hybrid membranes. All the membranes with the addition of TiO₂ showed lower values of contact angle when compared to the pure PA66 membrane, corresponding to higher hydrophilicity, due to the water absorption characteristic of the materials present. The tests of fluxes with water presented initially a decrease and then stability around 30 min, due to the compaction or swelling effects in the membranes, which followed until the end of the process, over 60 min. Given the above, it was possible to see that the introduction of TiO₂ changed the rheological properties of the solutions and the morphology of the hybrid membranes. The roughness present in the hybrid membranes indicated a higher permeability, giving evidence of the existence of pores present on their surfaces. In addition, the inorganic load present provided an increase in permeate flux with water, with PA66/3% TiO₂ membrane standing out. Effluents with the red dye at different concentrations were developed to evaluate the effect of particle loading on membrane flux on its removal efficiency. The results showed that as the concentration of red dye in the effluent increased, the permeate flux of the membrane decreased. However, the concentration of dye in the effluent did not affect the performance of the membranes in removing the dye, all compositions tested removed above 98% of dye from the produced permeate. In both tests, the best fluxes were produced at 1.5 bar pressure using the PA66/3% TiO₂ membrane, and for the tests containing dye, all membranes made the highest permeate volume at 100 mg.L⁻¹ red dye concentration. The permeate produced by all membranes met the tested water quality standards of color, pH, and turbidity. Therefore, hybrid membranes obtained present potential for post treatment effluents stage using textile dyes.

Keywords: industrial waste, hybrid membranes, phase inversion, effluent treatment, dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante natural alizarina.....	16
Figura 2 – Estrutura molecular do corante natural índigo.....	16
Figura 3 – Estrutura química do corante CI Disperse <i>Red</i> 1.....	17
Figura 4 – Estrutura química do corante CI Acid Blue 45.....	17
Figura 5 – Síntese sequencial do corante de antraquinona CI Acid Blue 45.....	18
Figura 6 – Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas...	20
Figura 7 – Filtração pelos métodos MF, UF, NF e OR e particulados retidos.....	20
Figura 8 – Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas	22
Figura 9 – Diagrama de classificação das membranas isotrópica e a anisotrópica.....	23
Figura 10 – Esquema da obtenção de uma membrana pelo processo de imersão-precipitação.....	24
Figura 11 – Estrutura química da poliamida 6 – $(C_6H_{11}NP)_n$	25
Figura 12 – Estrutura química da poliamida 6,6 – $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$	25
Figura 13 – Estruturas dos polimorfos cristalinos do TiO_2	26
Figura 14 – Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.....	37
Figura 15 – Preparação das soluções de PA pura e híbridas (PA/1% TiO_2 , PA/3% TiO_2 e PA/5% TiO_2) com a adição de NH_4Cl para obtenção de suas respectivas membranas.....	38
Figura 16 – Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.....	39
Figura 17 – Obtenção das membranas planas pela técnica de inversão de fases: (a) submersa em água e (b) seca a T (°C) ambiente.....	40
Figura 18 – Sistema de filtração para coleta do permeado.....	45
Figura 19 – Corante <i>Red</i> 09.....	46
Figura 20 – Estrutura química do corante <i>Red</i> 09.....	47
Figura 21 – Viscosidade das soluções das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2	49
Figura 22 – Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 , analisando: (a) altura, (b) deflexão e (c) rugosidade.....	51
Figura 23 – Imagens das superfícies de topo obtidas por MEV das membranas de PA66 pura e híbridas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 , com aumentos de: (a) 5.000X (b) 30.000X.....	53
Figura 24 – Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5%	

de TiO ₂ em função do tempo, variando de 10 a 300 segundos.....	55
Figura 25 – Imagens dos ângulos de contato das membranas nos tempos (a) 10 s, (b) 50 s, (c) 100 s, (d) 200 s e (e) 300 s.....	56
Figura 26 – FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	57
Figura 27 – Curvas de TG e das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂	59
Figura 28 – Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂	60
Figura 29 – Densidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	61
Figura 30 – Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	62
Figura 31 – Raio médio de poros das membranas PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	63
Figura 32 – Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	64
Figura 33 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂ na pressão de 0,5 bar.....	65
Figura 34 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂ na pressão de 1,0 bar.....	65
Figura 35 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂ na pressão de 1,5 bar.....	66
Figura 36 – Fluxos permeado de água iniciais das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO ₂ em função das pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.....	68
Figura 37 – Superfície das membranas PA66/3% TiO ₂ após fluxo permeado na pressão de 1,5 bar com os efluentes contendo corante nas concentrações de (a) 100 mg.L ⁻¹ , (b) 300 mg.L ⁻¹ , e (c) 500 mg.L ⁻¹	69
Figura 38 – Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 pura nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	69
Figura 39 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/1% TiO ₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L ⁻¹ nas pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	70
Figura 40 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/3% TiO ₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	71
Figura 41 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/5%	

TiO ₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	71
Figura 42 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 100 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	73
Figura 43 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 300 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	74
Figura 44 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 500 mg.L ⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.....	74
Figura 45 – Espectros de absorção do corante vermelho nas concentrações de 50 mg.L ⁻¹ , 100 mg.L ⁻¹ , 150 mg.L ⁻¹ , 200 mg.L ⁻¹ , 250 mg.L ⁻¹ , 300 mg.L ⁻¹ , 350 mg.L ⁻¹ , 400 mg.L ⁻¹ , 450 mg.L ⁻¹ e 500 mg.L ⁻¹	77
Figura 46 – Curva de calibração de absorbância do corante <i>Red 09</i>	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos.....	38
Tabela 2 – Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂	52
Tabela 3 – Parâmetros de caracterização das membranas de PA 66 pura e respectivos híbridos.....	61
Tabela 4 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.....	68
Tabela 5 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 100 mg.L ⁻¹	75
Tabela 6 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 300 mg.L ⁻¹	76
Tabela 7 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO ₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 500 mg.L ⁻¹	76
Tabela 8 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L-1 e o rendimento correspondente.....	78
Tabela 9 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L-1 e o rendimento correspondente.....	78
Tabela 10 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L-1 e o rendimento correspondente.....	79
Tabela 11 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L ⁻¹	81
Tabela 12 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L ⁻¹	82
Tabela 13 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L ⁻¹	82
Tabela 14 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L ⁻¹	83

Tabela 15 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L ⁻¹	84
Tabela 16 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L ⁻¹	84
Tabela 17 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L ⁻¹	85
Tabela 18 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L ⁻¹	85
Tabela 19 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L ⁻¹	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR – Reflexão total atenuada
AC – Ângulo de contato
APTES – (3-aminopropil) trietoxi silano
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DRX – Difração de raios-X
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ITC – Calorimetria de titulação isotérmica
LAPECA – Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais
LARTECA - Laboratório de Referência em Tecnologias de Águas
LCM – Laboratório de caracterização de materiais
LDM – Laboratório de desenvolvimento de membranas
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MF – Microfiltração
MFA – Microscopia de força atômica
MO – Matéria orgânica
MPD – Metafenileno diamina
NF – Nanofiltração
NIPS – Inversão de fases induzida por não solvente
OD – Osmose direta
OG – Óxido de grafeno
OI – Osmose inversa
OR – Osmose reversa
PA – Poliamida
PAN – Poliacrilonitrila
PC – Policarbonato
PDMS – Polidimetilsiloxano
PE – Polietileno
PEEK – Poli(éter-éter-cetona)
PEI – Polieterimida
PES – Polietersulfona
PMAA – ácido polimetacrílico
PP – Polipropileno
PSM – Processos de separação por membranas
PSU – Polisulfona
PTFE – Politetrafluoretileno
PVDF – Fluoreto de polivinilideno
TFC – Compósito ultrafino
TMC – Cloreto de trimesoila
UEPB – Universidade Estadual da Paraíba
UF – Ultrafiltração
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UV – Ultravioleta
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Corantes Têxteis	16
3.2 Processos de Tratamentos de Efluentes	18
3.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)	19
3.3.1 Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte	21
3.3.2 Materiais para a Obtenção de Membranas.....	23
3.3.3 Preparo de Membranas Microporosas Poliméricas.....	24
3.4 Matriz Utilizada na Obtenção da Membrana Polimérica	24
3.5 Material Inorgânico Utilizado na Obtenção das Membranas Híbridas	26
3.6 Estado da Arte.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais.....	37
4.1.1 Dióxido de Titânio	37
4.1.2 Fibra Sintética de Poliamida	37
4.1.3 Solvente	37
4.1.4 Sal Inorgânico	38
4.2 Preparação das Membranas	38
4.3 Caracterizações das Soluções e das Membranas	40
4.3.1 Viscosidade	40
4.3.2 Ângulo de Contato (AC).....	40
4.3.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)	41
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	42
4.3.6 Termogravimetria (TG)	42
4.3.7 Densidade das Membranas	43
4.3.8 Porosidade das Membranas.....	43
4.3.9 Absorção de Água.....	44
4.3.10 Raio Médio dos Poros	44
4.4 Fluxo Permeado.....	45
4.5 Corante Têxtil	46

4.6 Parâmetros Físico-Químicos do Efluente Colorido.....	47
4.7 Concentração do Corante Têxtil.....	47
4.8 Eficiência das Membranas.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Viscosidade.....	49
5.2 Microscopia de Força Atômica	50
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.4 Ângulo de Contato.....	54
5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	57
5.6 Termogravimetria	58
5.7 Densidade das Membranas	61
5.8 Porosidade das Membranas	62
5.9 Raio Médio de Poros.....	63
5.10 Absorção de Água.....	64
5.11 Fluxo Permeado com Água.....	65
5.12 Fluxo Permeado com Efluente Contendo o Corante <i>Red 09</i>	68
5.13 Concentração do Corante Têxtil no Permeado.....	76
5.14 Parâmetros Físico-Químicos do Permeado.....	80
6. CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS.....	88
APÊNDICE	103

1. INTRODUÇÃO

A fim de conter a crescente degradação dos recursos hídricos e promover o desenvolvimento econômico sustentável, não se deve negligenciar a importância de uma gestão que contemple as oportunidades obtidas das tecnologias de tratamento das águas residuais, usadas para atingir os seguintes objetivos: suprir as demandas provenientes da escassez de água doce e redução da poluição em suas respectivas fontes (UNESCO, 2017).

As tecnologias de tratamento de água envolvem operações e processos unitários que se agrupam em etapas em uma estação de tratamento (primário, secundário e terciário) para gerar um efluente de qualidade. O tratamento primário inclui processos físicos e químicos de forma preliminar, enquanto que o tratamento secundário purifica biologicamente as águas residuais. Nos processos terciários, a degradação dos poluentes atinge cerca de 99% de eficácia e as águas residuais se convertem em um efluente de qualidade e seguro para o uso a depender da finalidade requerida (GUPTA *et al.*, 2012).

Para realizar efetivamente a separação de partículas poluentes presentes nos efluentes e nas águas produzidas para abastecimento público, os processos convencionais disponíveis são a filtração (lenta ou rápida), dissolução fracionada, decantação e destilação, sendo a filtração a mais utilizada, devido ao baixo custo do material filtrante, granular e poroso, bem como pela possibilidade de substituí-lo por materiais de refugo e simplicidade de operação (SOUZA *et al.*, 2018). Quando os custos das tecnologias de tratamento se tornam um fator limitante, faz-se necessário o aporte de investimentos a fim de melhorar a qualidade da água dos mananciais (MIERZWA *et al.*, 2008).

As tecnologias avançadas que estão geralmente em uso para o tratamento de águas e efluentes são adsorção, extração e filtração por membranas. Estas envolvem, usualmente, a remoção de poluentes orgânicos por meio de transferência de massa e, por isso, são mais adequadas como tratamentos complementares aos métodos tradicionais nas etapas de pré-tratamento ou pós, especialmente para águas residuais industriais (DE GISI *et al.*, 2016).

A tecnologia envolvida nos Processos de Separação por Membranas (PSM) emprega a simulação de 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. A separação por membranas pode ser realizada pelos processos de: destilação, diálise, eletrodialise, 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 para obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não solvente. A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (HABERT, BORGES; NÓBREGA, 2006).

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são as poliamidas (náilons), polissulfonas, poliacrilonitrilas, policarbonatos, polieterimidas, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica. Além de boa resistência a compostos clorados, apresentam baixa resistência à compactação mecânica e, ainda, podem ser utilizadas com solventes não aquosos (ANADÃO, 2010). As poliamidas 6 e 66 são as mais utilizadas nos setores industriais, principalmente a de grau têxtil. Sua aplicação em nanocompósitos se deve às suas propriedades como recuperação elástica, resistência à abrasão e à ruptura, em níveis considerados ótimos (DEOPURA, 2008; PAZ *et al.*, 2008).

As membranas poliméricas podem ser produzidas pela combinação de aditivos e técnicas tais como inversão de fase e sinterização, através da formação de camadas de poliamidas de mínima espessura com poliamidas porosas servindo de suporte. As desvantagens inerentes aos PSM, como a baixa permeabilidade, podem ser contornadas pela utilização de membranas de nanocompósitos obtidas a partir de prata (AgNPs) e de dióxido de titânio (TiO₂) e de compostos inorgânicos como argilas, dentre outros (SUSUKI *et al.*, 2016; SHEN *et al.*, 2018). Portanto, este trabalho tem como objetivo obter membranas a partir de fios de poliamida provenientes da produção de pneus adicionando TiO₂, com características de microfiltração para serem aplicadas no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir membranas planas microporosas a partir de fios de poliamida 66 descartados pela indústria automobilística para serem aplicadas no tratamento através de retenção por microfiltração de efluentes contendo corantes têxteis.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter membranas de PA66 a partir da introdução do sal inorgânico cloreto de amônio (NH_4Cl) e híbridas com diferentes percentuais de dióxido de titânio (TiO_2);
- Verificar a influência da adição de diferentes percentuais de dióxido de titânio TiO_2 na viscosidade das soluções e na morfologia das membranas;
- 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 tratamento;
- Analisar a eficiência das membranas em reter corantes têxteis do efluente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

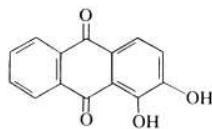
3.1 Corantes Têxteis

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do UV visível. São compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, em condições de processos preestabelecidos (ZOLLINGER, 1991). A poluição de corpos d'água que estes compostos provocam, além de poluição visual, causam alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente processos fotossintéticos (MASHKOOR *et al.*, 2018).

A indústria têxtil gera diariamente um alto volume de águas residuais que contém os mais diversos tipos de corantes. Estes efluentes são um dos mais poluentes de todos os setores industriais e se não forem devidamente tratados, tornam-se passivos ambientais. Por isso, nestas circunstâncias, os tratamentos para a descontaminação das águas residuais do setor devem se basear em tecnologias direcionadas para a remoção dos corantes (QUEIROZ *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

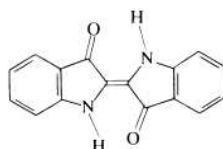
Os primeiros corantes utilizados na indústria eram obtidos de fontes naturais, como raízes e folhas de plantas. Por exemplo, a raiz da planta *Rubia tinctorum* foi utilizada para produção do corante vermelho *madder* formado por alizarina (C₁₄H₈O₄), cuja estrutura molecular pode ser observada na Figura 1, presente na planta ligada ao substrato inorgânico alúmen (substância química que contém alumínio). O corante natural índigo (anil), cuja estrutura molecular pode ser observada na Figura 2, era extraído das folhas da planta *Indigofera tinctoria* que ao serem fermentadas liberam a substância indoxil (C₈H₇NO) que, ao entrar em contato com o ar, se oxida e recebe a tonalidade azulada (GRIFFITHS, 1990).

Figura 1 – Estrutura molecular do corante natural alizarina.



Fonte: GRIFFITHS, 1990.

Figura 2 – Estrutura molecular do corante natural índigo.

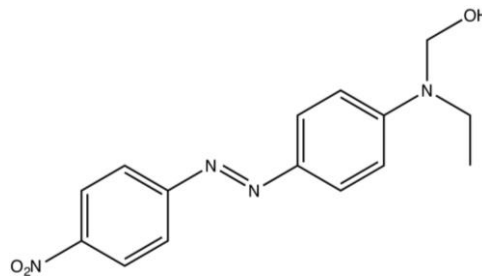


Fonte: GRIFFITHS, 1990.

Desde os anos 2000, os corantes sintéticos são os mais utilizados comercialmente, apresentando maior demanda de uso industrial e certas vantagens como viabilidade econômica, afinidade com o material têxtil, coloração uniforme e resistência ao desbotamento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Conforme Trotman (1970), o corante *Disperse Red 1*, cuja estrutura molecular pode ser observada Figura 3, é um corante que confere a cor vermelha. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_4O_3$ (N-etil-N(2-hidroxi-etil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina, e faz parte dos azo compostos, caracterizada pela ligação dupla entre nitrogênios no centro da molécula. Essa classe é a mais utilizada na indústria têxtil (VACCHI *et al.*, 2016). Possui a ligação entre nitrogênios conectada a anéis aromáticos com os grupamentos amino ou sulfônico (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2013). Esses corantes são amplamente utilizados para o tingimento de fibras de acetato de celulose, poliéster e poliamidas (CHATWAL, 2009).

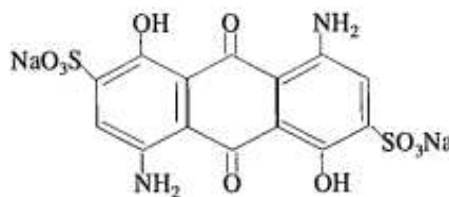
Figura 3 – Estrutura química do corante *Disperse Red 1*.



Fonte: ZAIDY, 2017.

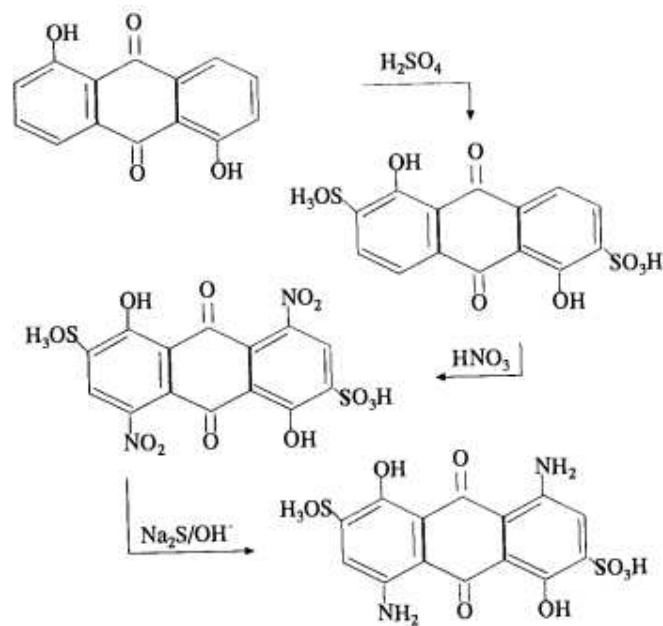
O corante *Acid Blue 45* ($C_{14}H_8N_2Na_2O_{10}S_2$), cuja estrutura molecular está disposta na Figura 4, é um corante ácido pertencente à classe química antraquinona, criado para a representação do corante azul e é sintetizado sequencialmente por reações de substituição aromática eletrolítica, por meio da sulfonação da substância 1,5-dihidroxi-antraquinona nas posições 2 e 6. Em seguida, os grupos nitro são reduzidos com sulfeto de sódio e o grupo ácido sulfônico é transformado em sais de sódio para o corante poder ser solúvel em água, conforme a Figura 5 (VIGO, 2002).

Figura 4 – Estrutura química do corante *Acid Blue 45*.



Fonte: VIGO, 2002.

Figura 5 – Síntese sequencial do corante de antraquinona *Acid Blue 45*.



Fonte: VIGO, 2002.

Espinosa-Jiménez *et al.* (2002) estudaram a cinética e termodinâmica do processo de adsorção/absorção do corante *Acid Blue 45* na poliamida 6,6. Eles encontraram que a sorção é um processo espontâneo e que a quantidade absorvida do corante cresce com o aumento da temperatura. E que as temperaturas mais altas, de 303 K a 313 K, são mais acessíveis para a adsorção das moléculas de corante na poliamida 6,6.

Maleki *et al.* (2017) estudaram a adsorção do corante *Acid Blue 45* em sistemas simples e binários (mistura com o corante *Acid Black 1*) pelo nanotubo de carbono com paredes múltiplas CNT-NH₂, desenvolvido por eles em laboratório. No estudo, avaliou-se alguns parâmetros operacionais: pH, concentração inicial de corante, dosagem de adsorvente e sal na remoção do corante. A capacidade de adsorção do *Acid Blue 45* foi de 714 mg.g⁻¹ no sistema único, considerada excelente. O corante *Acid Blue 45* foi melhor adsorvido nos sistemas de corante único e binário em comparação com o corante *Acid Black 1*. Desse modo, o CNT-NH₂ foi considerado um adsorvente eficaz na remoção do corante *Acid Blue 45*.

3.2 Processos de Tratamentos de Efluentes

Para controlar a poluição gerada pelo descarte de efluentes líquidos têxteis, muitas indústrias utilizam técnicas baseadas em métodos físico-químicos, seguidos de processo biológico que apresentam também alguns inconvenientes: o primeiro requer outros métodos subsequentes para tratar os resíduos gerados, assim, apenas transfere o contaminante da fase líquida para a fase sólida. Já o processo biológico, mesmo sendo um método ecologicamente

correto, pode se mostrar ineficiente para a completa remoção de cor e degradação de compostos tóxicos (LEDAKOWICZ, SOLECKA e ZYLLA, 2001).

As técnicas de tratamento de águas residuais são agrupadas em um conjunto de estágios chamados de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário ou avançadas. Numa estação de tratamento de efluentes, o tratamento preliminar consiste na separação dos detritos de maior dimensão, como areia dentre outros objetos, para não danificar os equipamentos utilizados nos processos seguintes. O tratamento primário compreende as etapas de sedimentação e suspensão das partículas finas, como plásticos, argila, graxas, óleos e matéria orgânica enquanto que as técnicas de tratamento secundário baseiam-se nos processos biológicos de oxidação, como filtros de percolação, lagoas aeradas e de estabilização, lodos ativados e reatores anaeróbios (HOPCROFT, 2015).

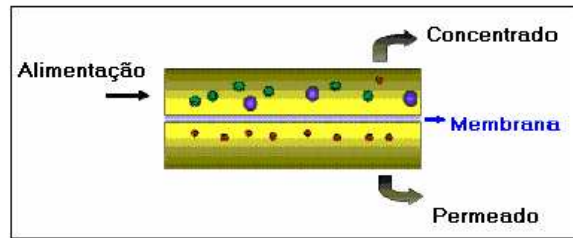
O tratamento terciário visa à retirada de nutrientes, organismos patogênicos e demais substâncias contaminantes não removidas pelos processos mencionados anteriormente. Dessa forma, os processos de tratamento terciário têm o objetivo de complementar os tratamentos primário e secundário, fornecendo ao efluente uma melhor qualidade, muitas vezes com o intuito de sua reutilização. Alguns exemplos de processos de tratamento terciário são: a coagulação/floculação, troca iônica, eletrodialise, desinfecção (cloração, ozonização, fluoretação), processos de remoção de nutrientes como o Nitrogênio (N) e o Fósforo (P), os processos oxidativos avançados e os processos de separação por membranas (CAVALCANTI, 2017).

3.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Membranas são estruturas sólidas que atuam como delimitadores de espaços e como filtros, que visam reter algumas partículas e permitir a passagem de outras, cujo diâmetro seja menor do que o de seus poros. De acordo com a sua natureza química, as membranas podem ser biológicas ou artificiais (sintéticas). As membranas sintéticas, produzidas em laboratório, são classificadas em orgânicas e inorgânicas. A propriedade das membranas que permite o fracionamento de moléculas e a separação de substâncias como sendo um meio filtrante é a porosidade (MATSUURA, 1993).

A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não permeado, podendo ser visualizadas na Figura 6.

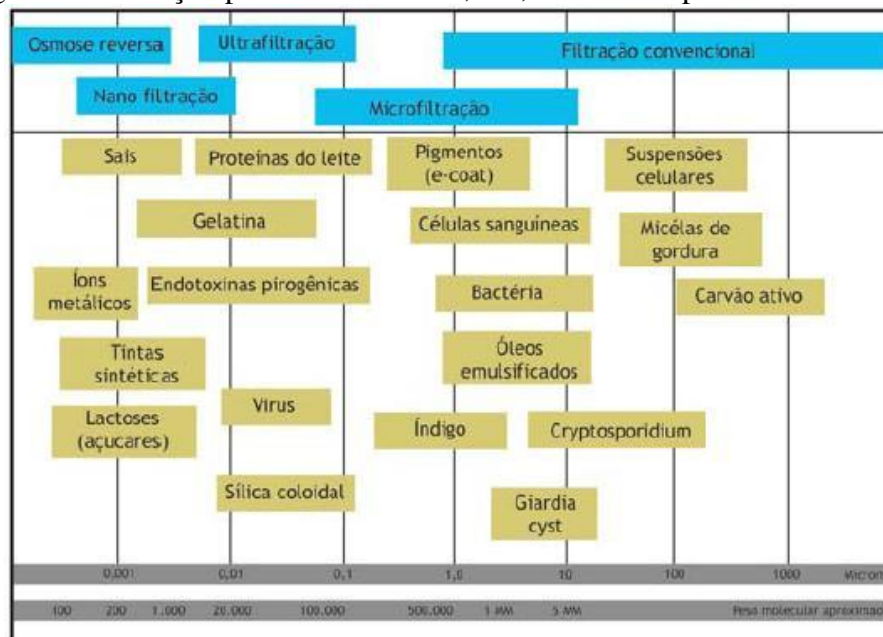
Figura 6 – Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.



Fonte: JUNIOR, 2011.

A filtração é um processo que permite eliminar impurezas que tendem a se acumular em algum meio, seja ele líquido ou gasoso. Entre os meios filtrantes mais utilizados estão as membranas, classificadas em membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) (LIDERFELT e ROYCE, 2017; AQUINO, 2011). A Figura 7 apresenta todos esses métodos e principais particulados retidos.

Figura 7 – Filtração pelos métodos MF, UF, NF e OR e particulados retidos.



Fonte: AQUINO, 2011.

A microfiltração (MF) é um processo realizado ao longo de uma membrana microporosa induzido por pressão para reter partículas contaminantes com um alcance na ordem 0,1-10 µm, como cianobactérias, protozoários e endotoxinas. Associar a microfiltração com outras técnicas como, por exemplo, utilizar sequencialmente a osmose reversa, aumenta o desempenho do sistema (PHAM e DANG, 2019).

A ultrafiltração (UF) é um método de separação de impurezas como vírus e bactérias, por meio de uma pressão externa de média intensidade. As aberturas de poros variam de

0,01-0,1 μm . É considerado um método limpo por não produzir resíduos químicos e um efluente de alta qualidade. Quando a membrana é utilizada, busca-se aumentar a sua hidrofiliabilidade, para reduzir as possibilidades de incrustações (CORDIER *et al.*, 2020; YONG *et al.*, 2019).

A nanofiltração (NF) é uma tecnologia de filtração por membranas utilizadas nos processos de separação de substâncias orgânicas, tais como micropoluentes, sais e íons polivalentes, além de extração de produtos vegetais em solução alcoólicas e aquosas. As aberturas de poros variam de 0,001-0,01 μm . A separação é obtida através da membrana pela aplicação de um gradiente de pressão (AQUINO, 2011).

A osmose inversa (OI) é um processo de filtração por membranas utilizada na separação de íons monovalentes e aminoácidos de soluções aquosas utilizando um gradiente de concentração hidrostático, tendo aberturas de poros inferiores a 1 nm. Nesta técnica, deve-se considerar a permeabilidade e a rejeição de sal das membranas e a resistência geral à incrustação. De forma a melhorar estas características com tecnologias, se faz necessárias alterações na superfície das membranas e a utilização de aditivos (LILANE *et al.*, 2020; ARRIBAS *et al.*, 2015).

As principais vantagens da utilização dos PSM são baixo consumo de energia e custo, facilidade de produção (principalmente para membranas poliméricas), possibilidade de utilização de matérias-primas acessíveis, separação constante, adaptabilidade a outros processos de separação e estabilidade mecânica (MADAENI *et al.*, 2015).

Membranas sintéticas possuem uma extensa amplitude de aplicações em diversos setores industriais, como as indústrias de alimentos (embalagens), medicina (hemodiálise), biologia, química, biotecnologia e farmacêutica. No saneamento ambiental, são utilizadas nas etapas terciárias dos tratamentos de água bruta e águas residuais, para separação de partículas indesejadas não removidas nas fases de filtração convencional, como os microorganismos. Além disso, também são utilizadas para purificação do ar, na dessalinização de águas salgadas e salobras, na produção de água potável e na separação de gases (PUSCH e WALCH, 1980).

3.3.1 Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte

Em sua maioria, para produzir membranas, utiliza-se materiais poliméricos (orgânicos) e cerâmicos (inorgânicos) com a seguinte formação sequencial: suporte poroso com uma fina camada superficial. O suporte poroso oferece estabilidade mecânica para a membrana, enquanto que a camada superior promove a permeabilidade necessária. A membrana ideal possui uma estrutura forte, resistência às mudanças de temperatura, à

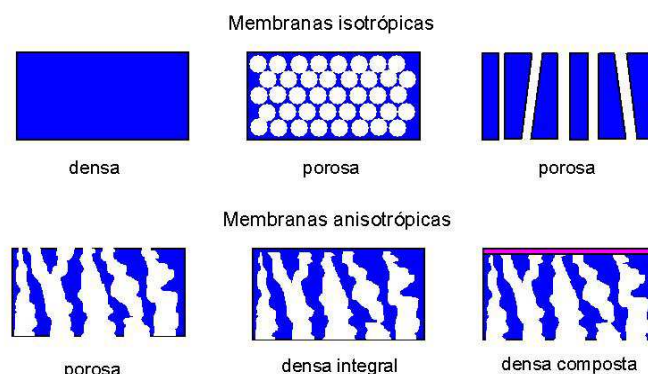
desgastes químicos, como alterações no pH e à incrustações, distribuição correta dos poros e alta rejeição de partículas. Para tanto, deve-se configurar a morfologia da membrana, sua geometria, montagem e orientação relativa ao fluxo permeado (JUDD, 2010).

A fim de se obter uma melhor compreensão sobre a morfologia das membranas, utilizam-se procedimentos que empregam imagens com resolução suficiente para observar características da membrana, as microscopias: de força atômica (MFA), eletrônica de varredura (MEV) e MEV de Emissão de Campo (DEOWAN *et al.*, 2015).

De acordo com a linearidade de suas estruturas, as membranas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As simétricas possuem a composição estrutural uniforme, já as assimétricas possuem a composição desigual, com camadas sobrepostas, cada camada possuindo sua estrutura definida. Algumas propriedades como a espessura e porosidade influenciam a permeabilidade das membranas (LEE e DARLING, 2016).

Basicamente, as membranas se classificam morfológicamente em dois tipos, porosas e densas. As porosas possuem permeabilidade elevada e baixa seletividade de material a depender da distribuição e tamanho dos poros e podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas densas possuem baixo fluxo e, por isso, são feitas de materiais de alta permeabilidade, têm uma espessura suficiente apenas para garantir que estabilize mecanicamente e são isotrópicas (NUNES e PEINEMANN, 2001). A Figura 8 apresenta um esquema dos diferentes tipos de morfologias das membranas.

Figura 8 – Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.

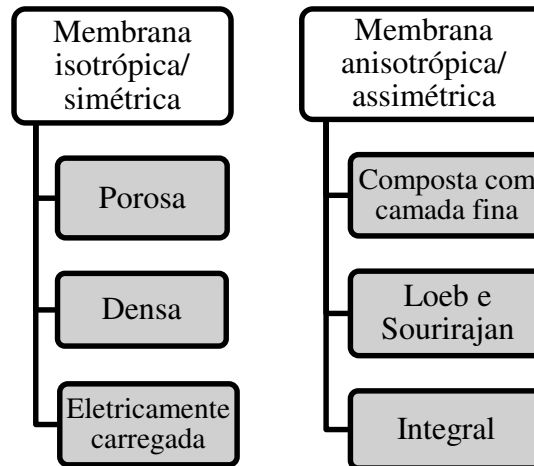


Fonte: SÁ, 2007.

Há ainda as membranas eletricamente carregadas (de troca aniônica/catiônica que podem ser porosas ou densas), membranas integrais (camadas homogêneas de poros), as membranas compostas (que possuem uma camada fina) e membranas de Loeb e Sourirajan (para separação de gases), que são variações da classe de membranas porosas (ABDULLAH

et al., 2018). Na Figura 9, pode-se observar o diagrama de classificação das membranas isotrópica (simétrica) e a anisotrópica (assimétrica).

Figura 9 – Diagrama de classificação das membranas isotrópica e a anisotrópica.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário a existência de uma força motriz agindo sobre a sua superfície. 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) (MOLINARI *et al.* 2015).

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 (HABERT, BORGES, NÓBREGA, 2006; KHATIB e OYAMA, 2011; VAN DER BRUGGEN, 2015).

3.3.2 Materiais para a Obtenção de Membranas

Existe uma variedade de materiais que podem ser utilizados para obtenção de membranas, agrupados em duas classes: materiais orgânicos e inorgânicos. Os materiais orgânicos utilizados são os polímeros, e os inorgânicos, materiais cerâmicos, vítreos, metais e zeólitos. Os materiais são escolhidos de acordo com a aplicação desejada e o tipo de membrana a ser formada (HSIEH, 1996; KUCERA, 2013).

O desempenho da membrana depende do material utilizado ser adequado para uma determinada aplicação. Quando esse material é de fácil acesso e possui baixo custo, a

aplicabilidade da membrana seja na indústria ou para tratamento de águas residuais é ampliada. A escolha dos materiais corretos implica na obtenção de membranas estáveis e com suas características preservadas (AL-NAKIB, 2013; ISSAOUI e LIMOUSY, 2019).

Dentre as membranas poliméricas, uma série de polímeros são comumente utilizados, dentre eles: polidimetilsiloxano (PDMS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), fluorcarboneto (FC), poliacrilonitrila (PAN), poliamida (PA), policarbonato (PC), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), polisulfona (PSU), polietileno (PE), polipropileno (PP) e politetrafluoretileno (PTFE) (PARK 2013; NUNES, 2020).

3.3.3 Preparo de Membranas Microporosas Poliméricas

Os métodos de preparação de membranas microporosas incluem a inversão de fases, gravação, estiramento, polimerização, eletrofiação, dentre outras. O método de inversão de fases é o mais apropriado para a obtenção de membranas microporosas (LALIA *et al.*, 2013).

A inversão de fases ocorre por alguns meios, como a precipitação por imersão, separação através da evaporação, separação impulsionada por vapor e separação por indução térmica. A inversão de fases induzida por não solvente (NIPS), isto é, a precipitação por imersão apresentada na Figura 10 ocorre com a solubilização do polímero em um solvente, e posterior imersão em um banho de não solvente para coagular. Assim, ocorre a separação de fases líquido-líquido, sendo uma fase rica em polímero e a outra pobre, em que uma delas forma a matriz sólida e a outra induz à formação dos poros (CHEN *et al.*, 2018; SHAHMIRZADI e KARGARI, 2018).

Figura 10 – Esquema da obtenção de uma membrana pelo processo de imersão-precipitação.



Fonte: HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

3.4 Matriz Utilizada na Obtenção da Membrana Polimérica

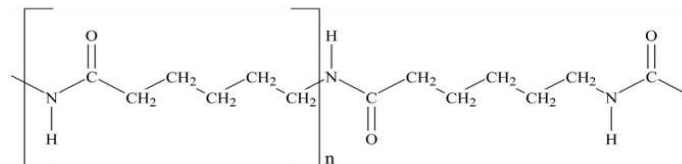
Polímero é uma palavra que tem sua origem no idioma grego e significa muitas partes, e, por esta razão representa macromoléculas cujo formato depende da sua composição química e massa molar. Pertencem a um grupo de materiais sintéticos ou extraídos de produtos naturais, e apresentam certas características como leveza e maleabilidade, podendo

ser utilizadas como matriz (material base) na formação de membranas (CARRAHER JR., 2012; TEEGARDEN, 2004).

A fibra de poliamida foi criada no ano de 1934, a partir dos estudos sobre fibras de poliésteres, quando pesquisadores observaram um tipo com alto ponto de fusão com boas propriedades elásticas, o polímero de amino-etil-éster. Amida é um grupo químico obtido pela reação de condensação de uma amina e um ácido carboxílico. As poliamidas fazem parte do grupo de polímeros cristalinos que são tipicamente formados por meio do processo de condensação de um diácido e uma diamina (McKEEN, 2019).

A poliamida 6 (conhecida comercialmente por náilon 6), cuja estrutura química pode ser observada na Figura 11, é produzida pela abertura de anel da policaprolactama e possui o complemento do numeral seis como indicação do número de átomos de carbono na unidade de repetição (mero) (COLOMBI, 2016). Dentre as suas propriedades, destacam-se a sua superfície mais lisa, boa absorção e aderência à umidade, resistência ao desgaste, a produtos químicos, ao calor e à abrasão, impermeabilidade à gasolina, óleos e graxas. Para a sua criação, é necessária a utilização de catalisadores, como a água, na reação de policondensação do ácido aminocaprílico, também chamado de caprolactama (WYPYCH, 2016).

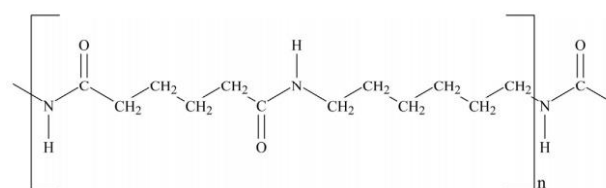
Figura 11 – Estrutura química da poliamida 6 – $(C_6H_{11}NO)_n$.



Fonte: McKEEN, 2019.

A poliamida 6,6 (conhecida comercialmente por náilon 66), Figura 12, é uma fibra polimérica insolúvel, possui alto ponto de fusão, rigidez e elasticidade, é resistente ao desgaste, à abrasão, à umidade e ao calor, e apresenta características superiores à seda, que é o seu equivalente natural. Ela é sintetizada a partir da condensação de 1,6-hexametilenodiamina (6 carbonos) e ácido adípico (6 carbonos) por isso é chamada de poliamida 6,6 (CARRAHER JR., 2012).

Figura 12 – Estrutura química da poliamida 6,6 – $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$.

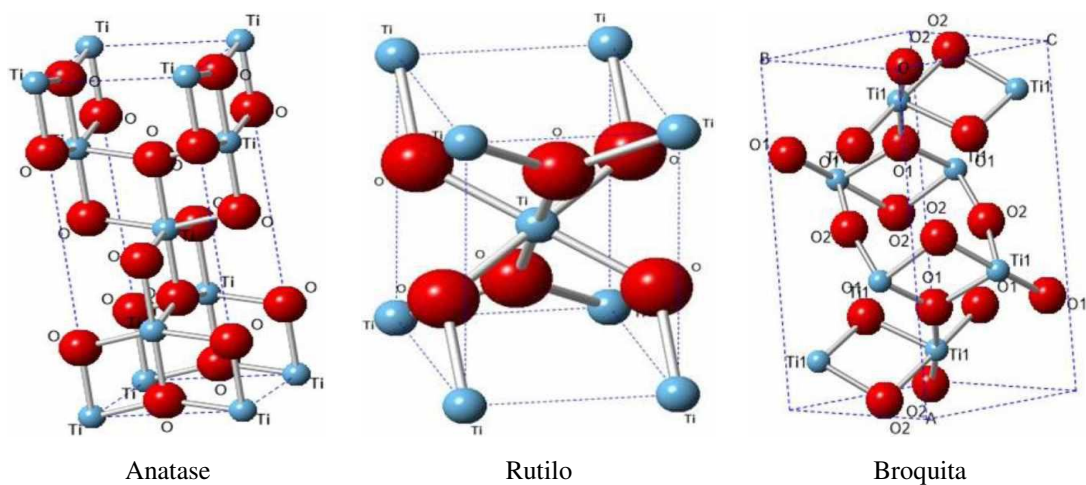


Fonte: McKEEN (2019).

3.5 Material Inorgânico Utilizado na Obtenção das Membranas Híbridas

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido metálico, um minério purificado quimicamente, e que pode ser sintetizado como nanotubos e nanofibras, por exemplo. Possui propriedades físicas, químicas e ópticas relativas à sua forma natural, que inclui seus três estados polimórficos cristalina: anatase (tetragonal, densidade de $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$), rutilo (tetragonal, densidade de $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$) e broquita (ortorrômbica, densidade de $4,12 \text{ g.cm}^{-3}$), conforme ilustrado na Figura 13 (ZHAO *et al.*, 2009).

Figura 13 – Estruturas dos polimorfos cristalinos do TiO_2 .



Fonte: SANTOS, 2017.

A síntese das nanopartículas de TiO_2 , que são utilizadas na obtenção de membranas híbridas, pode ser realizada das seguintes formas: técnica hidrotérmica, sólido-gel, deposição térmica, química em fase de vapor, reação de combustão, oxidação, eletrodeposição e micela inversa (AKAKURU *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2010). A anatase é normalmente produzida em síntese pelo método sol-gel, mas a broquita é frequentemente observada como subproduto quando a hidrólise do precursor, seguida de precipitação, é realizada em meio ácido e a baixa temperatura (MUTUMA *et al.*, 2015).

As nanopartículas de TiO_2 são aplicáveis em diversas áreas, como na energia solar durante a fabricação de placas fotovoltaicas, técnicas de tratamento avançadas de efluentes, melhoria da qualidade do ar, em indústrias de alimentos, de cosméticos e de tinturas, na descontaminação de solos, dentre outras (BAI *et al.*, 2014). Suas principais propriedades são: excelente estabilização química em meio aquoso e mecânico, resistência à corrosão, melhoria na hidrofobicidade de membranas poliméricas, e sua produção é considerada de baixo custo (LI *et al.*, 2007; GRIMES e MOR, 2009).

3.6 Estado da Arte

Kim *et al.* (2003) desenvolveram membranas de poliamidas aromáticas contendo nanopartículas de TiO_2 para reduzir a ocorrência da bioincrustação microbiana. Essas membranas foram incorporadas às membranas comerciais a base de polisulfona (PSU) e tecido-não-tecido, formando uma membrana híbrida. As nanopartículas de TiO_2 foram fabricadas e caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As membranas foram caracterizadas por Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e fluxo para analisar a sua eficiência de separação. As imagens obtidas por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentaram nanopartículas compostas inteiramente da fase cristalina anatase, de tamanho aproximado de 10 nm. Através da análise XPS, observou-se a formação de uma película fina de nanocompósitos de TiO_2 autoajustada na superfície das membranas híbridas. Verificou-se os efeitos fotobactericidas destas membranas híbridas irradiadas e não-irradiadas com ultravioleta (UV) nos coliformes *E. coli* através de análise espectral de UV, resultando em maiores eficiências sob a influência da radiação, possuindo os maiores valores do fluxo de transporte de água e rejeição de sal. Também verificaram que a membrana híbrida possui efeitos preventivos à incrustações microbiológicas por meio da osmose inversa (OI), pois as espécies antibacterianas produzidas pela membrana híbrida matam as células bacterianas e evitam a fixação da bactéria à superfície da membrana.

Lee *et al.* (2008) obtiveram membranas de nanocompósitos de poliamida com nanopartículas de TiO_2 , preparadas a partir de um suporte de polietersulfona (PES), revestido com solução aquosa de m-fenil diamina (MPD) e em seguida imerso em solução aquosa de cloreto de trimesoíla (TMC) e nanopartículas de TiO_2 produzindo uma polimerização interfacial, que resultou em uma membrana contendo uma camada de filme fino de PA/ TiO_2 . As membranas foram caracterizadas por: MEV por emissão de campo, DRX, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e XPS. A partir do MEV foi constatada uma dispersão homogênea das nanopartículas que gerou uma estabilidade nas propriedades mecânicas das membranas. Da análise de XPS concluiu-se que quantidades expressivas do TiO_2 permaneceram na superfície das membranas. O tempo de cura adequado foi de 5 minutos numa temperatura de 70 °C com retenção de Sulfato de Magnésio (MgSO_4) acima de 95%. As membranas são hidrofílicas, propriedade constatada pelo fluxo do permeado, que foi de 9,1 L. $\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ a uma pressão de 0,6 MPa, um valor elevado devido à maior quantidade de

TiO₂ aderidas na poliamida. A concentração adequada de TiO₂ nas membranas foi de 5% em peso.

Al-Nakib (2013) utilizaram OI para avaliar a remoção do corante *Direct Blue 6* por meio de uma membrana composta de poliamida com fina camada (TFC). Após definir as condições iniciais do experimento, como concentração do efluente, tempo e temperatura de operação, encontraram os seguintes resultados: a concentração do permeado e a taxa de remoção cresceram com a elevação de temperatura, enquanto que ao longo do tempo estas variáveis diminuíram a eficiência e a taxa de remoção do corante foi de 98,89%.

Rajaeian *et al.* (2013) prepararam membranas de nanocompósitos para o processo de nanofiltração via incorporação interfacial de nanopartículas de TiO₂ funcionalizado na solução orgânica de cloreto de trimesoíla (TMC) e na fase aquosa de m-fenilenodiamina. A funcionalização da superfície do TiO₂ foi confirmada por DRX, FTIR e análise espectral de UV visível. As propriedades de superfície das membranas compostas fabricadas foram investigadas usando MEV, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia de força atômica (MFA) e ângulo de contato (AC). O TiO₂ funcionalizado em baixas concentrações melhoraram a rejeição de sal em 54%, bem como o fluxo de água para 12,3 L.m⁻².h⁻¹. Ao incorporar uma maior concentração de TiO₂, o fluxo de água aumentou até 2 vezes em comparação com a membrana de poliamida pura com perda de rejeição insignificante. Esses resultados demonstraram competência de usar nanopartículas inorgânicas funcionalizadas para aumentar o fluxo do produto e a eficiência de separação.

Tayefeh *et al.* (2015) sintetizaram membranas de poliamida de película fina (TFN) e verificaram os efeitos da adição de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) e TiO₂ por polimerização interfacial na solução orgânica de cloreto de trimetilenodiamida (TMC) e na solução aquosa com metafenileno diamina (MPD). Estudou-se o efeito do revestimento utilizado na camada superficial, bem como caracterizou-se as membranas por MEV, FTIR com Reflexão Total Atenuada (ATR) e AC. Os resultados indicam que quanto maior o teor de nanopartículas menor a rugosidade da superfície, e maior a hidrofiliabilidade das membranas. A adição das nanopartículas na solução MPD, resultou em um maior controle da dispersão e resultou em menor aglomeração destas partículas na superfície das membranas.

Askari *et al.* (2016) analisaram o desempenho de membranas espirais de poliamida comerciais para a remoção da mistura de corantes iônicos e não-iônicos pela técnica de Nanofiltração sob concentrações da mistura, pH e pressão alternadas. Foi constatado que o aumento de pH e da concentração fez crescer em 10% a eficiência de remoção.

Ngo *et al.* (2016) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de TiO₂ em sua superfície no desempenho e nas propriedades das membranas PA-TFC comerciais, com irradiação UV posterior, caracterizando eventuais alterações. O desempenho das membranas revestidas com TiO₂ em separar corantes em uma solução aquosa foi superior se comparado às membranas sem revestimento. Ao aumentar as taxas de fluxo, pôde-se observar a melhoria da propriedade anti-incrustante e a presença de revestimento aumentou a hidrofiliabilidade da superfície da membrana, comprovada pelas análises do ângulo de contato com a água.

Dinari e Haghighi (2017) após modificarem nanopartículas de TiO₂ com o agente de acoplamento 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), introduzido por irradiação ultrassônica, preparam híbridos de poliamida com 5, 10 e 15% de TiO₂. Para este propósito, prepararam e caracterizaram a superfície dos nanocompósitos de TiO₂, bem como da poliamida. Os nanocompósitos foram caracterizados por FTIR, DRX e MEV por emissão de campo e MET. As análises de microscopia provaram que o TiO₂ estava bem disperso na matriz polimérica. Cada uma das porcentagens dos nanocompósitos teve um rendimento progressivo da eficiência de remoção de cromo (VI) de 76,25% a 86,25%, comprovando que as membranas com TiO₂ são bons adsorventes.

Shao *et al.* (2017) estudaram o processo de OI utilizando membranas modificadas com nanopartículas de TiO₂ e de óxido de grafeno (OG) para aumentar a resistência ao cloro e à bioincrustação. Análises de AC e XPS mostraram que a incorporação dessas cargas resultou em aumento em relação à hidrofiliabilidade das superfícies das membranas e que os dois materiais estavam ligados às superfícies das membranas em condições estáveis. O OG contribuiu para desenvolver resistência ao cloro, e a membrana modificada exibiu melhorias no fluxo do permeado, e efeitos anti-incrustantes. As membranas revestidas em duas camadas foram 75% mais eficazes em resistir ao cloro do que as sem revestimentos para o mesmo período de 20 h de exposição.

Ebrahim, Mohammed e Oleiwi (2018) estudaram por meio de uma simulação a remoção do corante *Acid Blue 45*, usado por uma indústria têxtil pelo método de MF seguido de OI sob diferentes condições de processo (pressão, pH e temperatura) em concentrações similares às utilizadas na indústria. Observaram que após 1h30min de operação e elevação de pressão, a remoção do corante e o fluxo cresceram proporcionalmente ao aumento da pressão. Os sólidos suspensos do efluente e os sólidos dissolvidos foram removidos de forma eficaz por meio dos métodos utilizados, se aproximando da totalidade de 100%.

Isawi (2018) preparou membranas de nanocompósitos de poliamida com deposição de filme fino PA-TFC com os aditivos ZnO/TiO₂ associados ao (poli) ácido metacrílico

(PMAA), pois é um composto que possui solubilidade em água e biocompatibilidade com os demais materiais, para serem utilizadas na remoção de sal da água. As membranas foram construídas em camadas, os nanocompósitos sintetizados foram enxertados na camada ativa da membrana de PA, sobre uma camada de suporte microporoso de PSU, resultando em uma membrana de (ZnO/TiO₂/PMAA)-g-PA(TFC), com distribuição uniforme de NCs na superfície da membrana, altamente permeável. Elas foram caracterizadas por FTIR, DRX, MEV e AC e avaliadas quanto ao seu desempenho na separação dos sais. As caracterizações indicaram que os nanocompósitos aumentaram a cristalinidade e as forças intermoleculares que operam na membrana em comparação com a membrana pura, tornando-a mais resistente mecanicamente e trouxeram alta hidrofiliabilidade da membrana com o aumento da concentração de NCs. A retenção dos sais da solução de NaCl de 2000 mg.L⁻¹ foi de 96,8% e o fluxo de água de 33 L.m⁻².h⁻¹ numa pressão de 15 bar. Foi constatado que as membranas de NCs melhoraram o desempenho da membrana de PA, em relação as suas propriedades mecânicas, resistência à incrustação (testada com albumina de soro bovino) e a bioincrustação (testada com *E. coli*), aumento da hidrofiliabilidade após utilização da técnica ângulo de contato (AC) e estabilidade em soluções ácido-alcálicas.

Li *et al.* (2018) desenvolveram membranas para nanofiltração (NF) de sais da água a partir de nanocompósitos de poliamida à base de TiO₂ por meio da técnica de polimerização interfacial. A fim de caracterizar morfologicamente as membranas, realizaram-se as análises de MEV, MFA, XPS, AC e estudos dos efeitos da concentração de monômero, do tempo de reação e de imersão na fase aquosa. As membranas atingiram um fluxo de água de 105 L.m⁻².h⁻¹, sendo considerado um alto fluxo, restando cerca de 95,5% do MgCl₂ a um pressão de 4 bar. Constatou-se que as suas propriedades anti-incrustantes, estabilidade a longo prazo e a recuperação do permeado foram notáveis, graças ao TiO₂, que promoveu resistência à incrustação e melhoria da molhabilidade da membrana, além do fato da membrana ser superhidrofílica, a tornam ideal para ser aplicada no tratamento e dessalinização de águas.

Baig *et al.* (2019) utilizaram nanocompósitos em um suporte poroso de PSU capazes de transportar vapor de água com alta permeabilidade. Esses materiais foram o OG e o TiO₂, incorporados de forma conjunta e separadamente a membranas TFC de PA, preparadas por polimerização interfacial, variando a concentração entre 0,05 a 2,0 % em peso de cada aditivo. As membranas receberam o revestimento dos NCs e banhos consecutivos em soluções contendo MPD e TCM, resultando em membranas TFN de OG e de OG/TiO₂, que foram analisadas química e fisicamente, por FTIR de refletância total atenuada (ATR), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise termogravimétrica (TG),

MET, MEV, MFA, AC e XPS. Verificaram que ambos os nanomateriais aderiram à superfície da poliamida mediante ligações covalentes e de hidrogênio. As membranas de nanocompósitos à base de TiO_2 obtiveram resultados superiores para a rugosidade de superfície, hidrofiliabilidade, possuíram uma maior quantidade de grupos carboxila e menor grau de reticulação, apresentando maior permeabilidade em comparação com as membranas de nanocompósitos a base de OG.

Ferreira *et al.* (2019) investigaram a adição de 1 e 5% de argila na PES, obtendo membranas híbridas para o tratamento de efluente da indústria têxtil. Foi observado pela análise do AC, que a argila aumentou a hidrofiliabilidade e influenciou a morfologia das membranas, favorecendo uma maior quantidade de poros e macroporos das suas seções transversais. Os testes resultaram em um fluxo de $300 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para membranas contendo argila, para o tratamento do azul índigo, representando um aumento na eficiência de 200%, se comparado com a membrana de PES. A membrana contendo 1% de argila apresentou o maior nível de rejeição do corante, em torno de 94%. Assim, ficou evidente que a adição da argila contribuiu para uma maior seletividade e permeabilidade.

Liu *et al.* (2019) buscaram melhorar o desempenho de pervaporação (PV) de membranas de compósitos de poliamida com película fina TFC através de polimerização interfacial, utilizando o substrato da membrana cerâmica de fibra oca $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificadas com nanopartículas de TiO_2 em sua superfície. Este substrato foi preparado a partir da fibra oca com a fase termodinamicamente estável do óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) para a deposição em uma camada de poliamida. A camada resultante é rugosa e macroporosa e, portanto, para preencher os macroporos e aumentar a lisura, tornando a superfície sem defeitos, foi feito o revestimento membrana cerâmica de fibra oca com TiO_2 pelo método sol-gel com o cobre (VI), criando uma camada intermediária que tornou a superfície da membrana lisa. Foram realizadas análises de AC, MEV por emissão de campo, MFA, XPS e de pervaporação. As caracterizações indicaram que houve a formação de uma camada intermediária fina, e com isso, a membrana se tornou menos rugosa e mais hidrofílica, pois o TiO_2 e o substrato de cerâmica são materiais hidrofílicos. Em relação à pervaporação, o melhor desempenho das membranas com TiO_2 encontrado foi quando o fluxo do permeado é de $6,44 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, com fator de separação acima de 12.000 para desidratação por PV de 90%, pois nesta condição, mesmo após de 100 horas de processo, as membranas mantiveram o desempenho de separação elevado para aplicação na desidratação de compostos orgânicos.

Liu *et al.* (2019) prepararam membranas a partir do copolímero SPAA6 de ácido 5-sulfoantranílico (5SAA) e ϵ -caprolactam pelo método de inversão de fases por meio de

precipitação por imersão. Ajustes na microestrutura das membranas foram feitos, com sete tensoativos iônicos comerciais e um auto-sintetizado, S20, para melhorar o desempenho e a resistência mecânica. Como resultado, melhorou-se a resistência à tração das membranas e a porosidade, pois, por exemplo, o S20 diminuiu o peso molecular e conseqüentemente o tamanho médio dos poros da membrana. A membrana que possuía 50% de S20 em peso do copolímero, removeu 98% de corante vermelho Congo e 80% de corante azul Cromo, apresentando resultados promissores no tratamento de efluentes têxteis.

David, Karunanithi e Fathima (2020) desenvolveram membranas a partir de poliamida e queratina (PAK), proveniente do resíduo do curtume feito com pelo de cabra, extraída por sulfitolise. Esses dois materiais foram misturados e, através da eletrofiação, foi obtida uma membrana nanofibrosa, utilizada para o tratamento de efluentes com corantes. Comparou-se as propriedades das membranas com e sem a mistura de queratina, além do efeito do pH em cada membrana, concentração de corante e fluxo. A membrana PAK demonstrou possuir características aprimoradas em relação à sem mistura de queratina, por exemplo, redução de tamanho dos poros e aumento da estabilidade térmica. Com o pH 2, houve os melhores resultados para a remoção de corante, chegando a 100% para membrana nanofibrosa PAK com concentração de corante em 100 ppm. De modo geral, a eficiência de remoção do corante entre as membranas com e sem mistura ficou maior quando a concentração do corante também crescia. A presença de queratina nas membranas atuando como adsorvente melhorou a remoção de corantes dos efluentes.

Hidalgo *et al.* (2020) avaliaram a membrana de nanofiltração NF99 em termos de remoção de seis corantes diferentes, por meio dos parâmetros fluxo de permeado e coeficiente de rejeição, além de uma simulação computacional com o modelo *Spiegler – Kedem – Katchalsky* do comportamento da membrana NF99 ao eliminar cada corante. Observaram que a estrutura química de cada corante influencia o seu fluxo de permeado e coeficiente de rejeição. Por exemplo, corantes que possuíam interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, apresentaram um fluxo de permeado menor do que os corantes que não as possuíam e corantes com moléculas pequenas apresentaram maior incrustação. Além disso, as moléculas com carga negativa eram melhor repelidas, pois a membrana havia sido carregada negativamente, influência de um pH neutro e básico. Comparou-se os coeficientes de rejeição do corante experimental com o simulado, e os resultados concordaram entre si, evidenciando que a modelagem cumpriu seu objetivo.

Kedchaikulrat *et al.* (2020) sintetizaram uma solução coloidal de TiO₂ em nanopartículas para gerar membranas híbridas de filme fino de poliamida (PA-TFN) para

aplicação no tratamento de água com o mínimo possível de aglomerados de NPs. A síntese das NPs de TiO_2 ocorreu pelo método de hidrólise e policondensação (sol-gel) e foram integradas no substrato polimérico poliácridonitrila (PAN), ao ser realizado o processo de polimerização interfacial para formação da membrana TFN de PA. As membranas foram caracterizadas por meio de ATR-FTIR, MEV, FMA e AC, bem como por testes de fluxo e incrustação. Em relação à separação, o desempenho das membranas de nanocompósitos a base de TiO_2 em comparação com outras abordagens de produção de NPs de TiO_2 , foi considerado um bom desempenho, com melhoria efetiva de 12 a 19%, permeabilidade à água de $2,94 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ na pressão de 5 bar, rejeição de cloreto de sódio de 94,2%, recuperação do fluxo de até 94%, propriedade antivegetativa aprimorada e boa resistência à incrustação. Foram essenciais para esses resultados, não só o método de síntese das nanopartículas de TiO_2 , mas os subprodutos gerados, como ácidos residuais e etanol presentes na membrana, pois elevaram a molhabilidade, fluxo de água e rejeição de sal.

Urper-Bayram *et al.* (2020) estudaram a adição de nanopartículas em membranas de poliamida para OR e NF e seus efeitos na rejeição de sais, matéria orgânica (MO) e o desempenho do fluxo permeado. Produziram membranas usando as nanopartículas escolhidas, de TiO_2 e SiO_2 em quatro concentrações (0,01, 0,05, 0,2 e 0,5% p/v) cada e membranas sem adição de nanopartículas para controle. Os sais em análise foram cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio (MgSO_4) e a MO foram os ácidos húmico e tânico. Ambas as membranas com adição de NP, demonstraram resultados melhores em termos da hidrofiliicidade, porosidade e conseqüente permeabilidade. Os fluxos dos permeados através das membranas aumentaram com o aumento do teor de TiO_2 e SiO_2 em até 0,5% em peso. Para as membranas com TiO_2 a permeabilidade foi aumentada em 24% e as com SiO_2 a permeabilidade cresceu 58%, a rejeição MO foi de pelo menos 77% para ácido húmico e 71% para ácidos tânico nas membranas com aditivos. Tanto as membranas com TiO_2 e com SiO_2 aumentaram a rejeição de MgSO_4 e a rejeição de NaCl , em comparação com as membranas sem aditivos.

Zarshenas *et al.* (2020) sintetizaram uma membrana de compósito de filme fino de poliamida (PA-TFC) aplicando o nanofilme de TiO_2 ao monômero na camada atômica para realizar o controle da polimerização interfacial durante a fabricação de membranas, aplicando-a filtração por osmose inversa. A permeabilidade da membrana foi de $1,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e a retenção salina de 96,1%. Ambos os parâmetros foram considerados elevados tornando essa técnica de otimização de materiais de subcamada por ALD utilizável para melhorar os processos de dessalinização, desde que com um número limitado de até 200 de ciclos ALD, para não prejudicar o bom desempenho dessa membrana.

Al-Gamal, Falath e Saleh (2021) avaliaram a eficiência das membranas de poliamida incorporando TiO_2 e óxido de grafeno, simultaneamente por meio de polimerização interfacial, para a rejeição de sais e fluxo permeado. As membranas foram caracterizadas por FTIR, XPS e DRX e por meio delas constatou-se a presença do compósito TiO_2 -OG na superfície da membrana. Através de MEV e MFA, avaliaram a morfologia da superfície como sendo menos rugosa do que a membrana sem aditivos e por meio de ângulo de contato (AC), verificaram que a deposição de TiO_2 -OG tornou a membrana mais hidrofílica. O desempenho da membrana em termos de fluxo foi de $62 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, com 100% de rejeição de hidrocarbonetos e 97% de rejeição de sais, indicando melhoria na permeabilidade em relação à membrana sem os aditivos. Essas melhorias foram obtidas devido ao aumento da carga superficial negativa, hidroflicidade e diminuição da rugosidade da superfície das membranas.

Araújo et al. (2021) obtiveram membranas de polissulfona (PSU) preparadas com 1,0%, 3,0% e 5,0% em peso de dióxido de titânio (TiO_2). Através de DRX e FTIR, as membranas PSU e seus híbridos apresentaram picos e bandas característicos de PSU e estrutura do TiO_2 . Por MEV e viscosidade, observou-se que a adição de TiO_2 promoveu a formação de aglomerados na superfície da membrana, além de aumentar as viscosidades e espessuras dessas membranas. Através do AC e da permeação do vapor d'água, verificou-se que a membrana de PSU teve o maior valor de ângulo de contato e a menor permeação de vapor de água. Os testes de separação indicaram uma diminuição no fluxo, devido à incrustação formada na superfície das membranas e uma redução significativa do corante no permeado, favorecendo a separação do corante por membranas híbridas.

Li et al. (2021) produziram membranas compostas com um filme fino de poliamida depositadas em membranas microporosas de polietileno, modificadas com ácido tânico e aminopropiltriétoxissilano (APTES), através de polimerização interfacial. A membrana resultante apresentou um alto desempenho de filtração no processo de osmose direta com um fluxo de água 2 vezes maior comparado ao da membrana comercial TFC fornecida pela empresa Hydration Technology Innovations, em cerca de $30 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Além de apresentar boas propriedades mecânicas, resistência a solventes orgânicos e uma separação eficiente de corante, com cerca de 99,99% retidos.

Kusworo et al. (2021) modificaram uma membrana polimérica à base de polietersulfona (PES) por meio da mistura com nanopartículas de TiO_2 e revestida com álcool polivinílico (PVA) reticulado para melhorar as propriedades de permeabilidade e seletividade da membrana. Os resultados da caracterização mostraram que as nanopartículas de TiO_2 foram incorporadas com sucesso à matriz PES. O PVA desempenha seu papel reparando

defeitos superficiais causados pela formação de aglomerados de nanopartículas. O revestimento PVA na membrana PES também aumentou significativamente a resistência à tração, mas reduziu a flexibilidade da membrana. Com base na avaliação de desempenho, o carregamento de TiO_2 a 1% em peso foi o que apresentou o melhor resultado, fornecendo fluxo de permeado de $80 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. A modificação da superfície via revestimento de PVA também atingiu a rejeição de orgânicos, sais e amônia-nitrogênio em até 75%, 51,61% e 90,47%, respectivamente. As modificações propostas provaram ser úteis na mitigação da deposição de incrustações na superfície da membrana, apresentando um alto potencial no tratamento de efluentes de borracha natural para a produção de água limpa.

Xu *et al.* (2021) prepararam uma nova membrana de TFN com uma camada densa, plana e hidrofílica de PA. A estrutura atípica do PA foi obtida pela reação de reticulação do nanomaterial pontos quânticos de óxido de grafeno contendo grupos amino (NH_2 -GOQDs) com cloreto de triacil e oligômeros de poliamida. A membrana de TFN resultante mostrou uma superfície plana (estrutura de crista em pequena escala) e lisa. Enquanto isso, a introdução de grupos contendo oxigênio e grupo funcional amino aumentou a hidrofiliabilidade da superfície. A reação dos grupos amino nos NH_2 -GOQDs com os grupos de cloreto de ácido e os grupos carboxila (na parte linear da poliamida) aumentou o grau de reticulação da camada de PA, formando uma superfície compacta. Devido à estrutura de superfície densa e excelente hidrofiliabilidade, a membrana de TFN otimizada exibiu um fluxo de água aprimorado de $26,57 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ com um baixo fluxo reverso de sal de $6,0 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Além disso, os resultados demonstraram que a adesão da interface entre o substrato e a camada de PA foi melhorada devido à ancoragem física de NH_2 -GOQDs no substrato. A membrana TFN mostrou uma seletividade estável no teste de osmose direta em longo prazo. Este trabalho prova que o projeto estrutural direcionado da camada de PA em nanoescala teve um impacto positivo no campo de dessalinização.

He *et al.* (2022) buscaram aumentar a eficiência da remoção de cloreto de sódio e glicose de uma membrana a base de poliamida, por meio da regularização da distribuição e tamanho dos poros no momento de formação da membrana, adicionando ortossilicato de tetraetila (TEOS) de forma controlada com o método sol-gel (pectização) de modo interfacial. Realizaram as caracterizações FTIR-ATR, XPS, MEV e FMA, além de teste de permeação de fluxo cruzado. Verificaram que após a inserção do aditivo, foi gerada uma rede de sílica dentro da rede da poliamida, capaz de ajustar as características, de foi reduzido quando comparado à membrana apenas com poliamida e a distribuição dos poros na membrana se tornou mais homogênea. A membrana híbrida também apresentou aumento de 23,5% de

rejeição de glicose em comparação com a membrana pura, e alta rejeição de sal, de mais de 98% quando o fluxo foi de $120,0 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$, demonstrando assim a sua alta eficiência.

Para tratar águas residuais oleosas, Kallem *et al.* (2022) sintetizaram uma membrana composta (PA-TFC) a partir de um substrato contendo TiO_2 revestido de polidopamina (PDA) na matriz do polímero polietersulfona (PES), sendo inserida uma camada seletiva de poliamida ativa no topo do substrato. Foi verificado o fluxo de água em osmose direta (OD) e em osmose retardada por pressão (ORP), rejeição de sal, porosidade e AC. Os autores atestam que as membranas modificadas possuem alta porosidade, maior hidroflicidade e elevada molhabilidade, em comparação com uma membrana sem substrato. O fluxo de água em OD foi 174% maior e para ORP 183% maior do que os mesmos processos para a membrana intocada, além de possuir maior seletividade em remover o sal e reter o material oleoso, com uma menor incrustação.

Assim, percebe-se que membranas à base de polímeros ao receberem compostos inorgânicos, como o TiO_2 , têm suas propriedades como porosidade e hidroflicidade, incrementadas, com conseqüente redução de incrustação e aumento da permeabilidade e da capacidade de rejeição de substâncias indesejadas, como corantes e sais. O TiO_2 associado com outros compostos inorgânicos aumenta o desempenho da membrana quando comparado com a sua adição única, como por exemplo, foram encontrados nos estudos citados rendimentos em termos de rejeição acima de 94,2%, para a membrana TFN de PA/ TiO_2 , chegando a 100% de rejeição para membranas de PA com TiO_2/OG . Portanto, a adição do TiO_2 como composto inorgânico para a produção de membranas é altamente eficiente, independente da técnica utilizada para a produção de suas nanopartículas ou para a síntese das membranas poliméricas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Dióxido de Titânio

O composto químico inorgânico utilizado para a preparação dos nanocompósitos foi o dióxido de titânio. É uma substância de cor branca, visível a olho nu, de fórmula química TiO_2 e massa molar $79,87 \text{ g.mol}^{-1}$. Além de ser útil para o tratamento de água não-potável, pois funciona como um filtro, o material é eficiente e de baixo custo, evita incrustações e funciona como material fotocatalítico. O TiO_2 utilizado tem o código P-25, identificado como Aeroxide® com grau de pureza de 99,5% em forma de pó fino fornecido pela Evonik Industries Degussa, composto pelas fases anatase e rutilo (JIANG *et al.*, 2018).

4.1.2 Fibra Sintética de Poliamida

A matriz polimérica utilizada foi obtida a partir da fibra sintética de poliamida (PA66) pura, sem tratamento superficial, proveniente de resíduos descartados de uma indústria produtora de fios de náilon para reforço de pneus e produtos de borracha. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari – BA/Brasil, apresentado pela Figura 14.

Figura 14 – Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.



Fonte: Autoria própria, 2020.

4.1.3 Solvente

O ácido fórmico (AF) é um ácido orgânico monocarboxílico, sua fórmula é CH_2O_2 , com massa molecular 46 g.mol^{-1} . O AF com 85% de pureza P.A, fabricado pela

Vetec produtos para laboratório Ltda. Este ácido foi utilizado como solvente para dissolver a poliamida e os híbridos durante a preparação das membranas.

4.1.4 Sal Inorgânico

O composto inorgânico salino utilizado como aditivo foi o cloreto de amônio P.A., sólido cristalino incolor, de fórmula química NH_4Cl , com massa molar média de $53,491 \text{ g.mol}^{-1}$, comercializado pela Vetec Química Fina Ltda.

4.2 Preparação das Membranas

Conforme descrição na Tabela 1, as quantidades de cada material utilizados foram baseadas na literatura, estipulou-se o teor de 20% para os sólidos (TiO_2 e PA66) e 80% do solvente, a fim de se obter a composição das suspensões para produzir as membranas híbridas (MEDEIROS *et al.*, 2017). Em seguida, na solução e nas suspensões foram introduzidos adicionalmente 10% de NH_4Cl em relação a quantidade total de sólidos presentes, sendo elas: a PA66 pura, a PA66/1% TiO_2 , PA66/3% TiO_2 e PA66/5% TiO_2 . A preparação das soluções ocorreu de forma gradual e lenta para evitar a formação de aglomerados. A dissolução das fibras sintéticas de PA66, o NH_4Cl e seus respectivos híbridos com 1, 3, 5% em peso de TiO_2 em ácido fórmico foi auxiliada por agitadores magnéticos por aproximadamente um período de 3 horas na temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), conforme visto na Figura 15.

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

Membranas	% TiO_2	AF (g)	PA66 (g)	TiO_2 (g)	NH_4Cl (g)
PA66 pura	0	80	20,0	-	2
PA66/1% TiO_2	1	80	19,8	0,2	2
PA66/3% TiO_2	3	80	19,4	0,6	2
PA66/5% TiO_2	5	80	19,0	1,0	2

Figura 15 – Preparação das soluções de PA66 pura e seus híbridos (PA66/1% TiO_2 , PA66/3% TiO_2 e PA66/5% TiO_2) com a adição de NH_4Cl para obtenção das membranas.

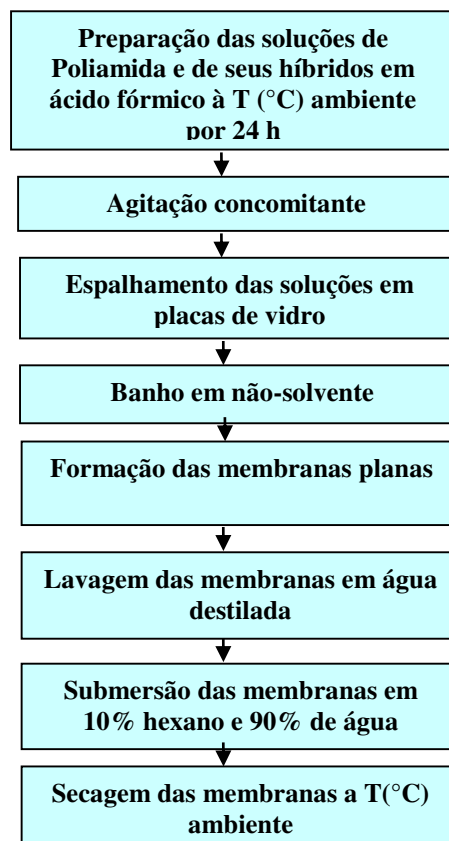


Fonte: Autoria própria, 2021.

As soluções preparadas foram espalhadas com o auxílio de bastões de vidro em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente (água), na temperatura ambiente (25 ± 2 °C), observada por medição realizada por um termômetro, de forma que as placas ficaram completamente submersas (NAZ *et al.*, 2020). Este procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. Na Figura 16 é possível visualizar o fluxograma referente à preparação das membranas planas obtidas pela técnica de inversão de fases (precipitação por imersão). As membranas permaneceram no banho até que sua precipitação fosse totalmente concluída, conforme Figura 17 (a). Logo após, foram removidas das placas lavadas com água destilada e posteriormente submersas em uma mistura de 10% de hexano com 90% de água.

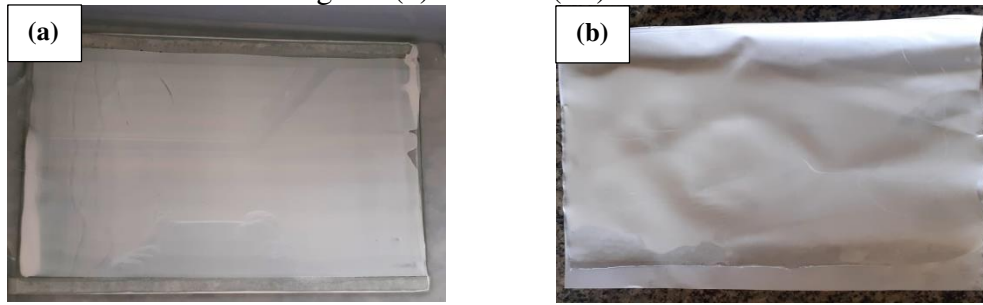
As membranas utilizadas para realizar o ensaio de medidas de fluxo permaneceram submersas na mistura de água com hexano até que fosse realizado o ensaio. Enquanto que, as membranas utilizadas para as demais caracterizações foram secas a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) conforme Figura 17 (b). O objetivo do armazenamento das membranas na mistura de água e hexano foi para evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes, pois a água possui uma maior tensão superficial (HUSSAIN e AL-YAARI, 2021).

Figura 16 – Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 17 – Obtenção das membranas planas pela técnica de inversão de fases: (a) submersa em água e (b) seca a T (°C) ambiente.



Fonte: Autoria própria, 2021.

4.3 Caracterizações das Soluções e das Membranas

4.3.1 Viscosidade

Existem vários métodos que foram desenvolvidos para monitorar as alterações na viscosidade em soluções de membranas, alguns baseados na massa molar dos polímeros, como métodos matemáticos e outros baseados em equipamentos digitais, que relacionam a resistência ao escoamento por meio das tensões de cisalhamento aos valores de viscosidade, tal qual o utilizado neste estudo (BUIOCHI *et al.*, 2003).

As análises de viscosidade das soluções poliméricas e suspensões híbridas foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – LDM/UAEMat/CCT/UFCG. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e velocidade de 20 rpm em um Viscosímetro Rotativo Microprocessado fabricado pela Quimis Aparelho Científicos Ltda. O equipamento converteu os valores de rotação em taxa de cisalhamento, e relacionou essa taxa com a viscosidade, fornecendo uma leitura exata. Para cada composição, a medição foi realizada em triplicata de modo que a média e o desvio padrão das viscosidades foram determinados.

4.3.2 Ângulo de Contato (AC)

Este parâmetro pode ser mensurado de forma rápida e eficiente, através do método da gota séssil, que consiste em adicionar uma gota de água sobre a superfície de um material plano e liso, para que haja a formação interface composta líquido-sólido-ambiente ao redor da gota (contato trifásico). A medição do ângulo de contato é realizada entre a linha tangente à gota e a linha horizontal da superfície em análise em que a gota se espalhou (YOON, 2020). Quando uma linha de contato avança, com o líquido cobrindo mais partes da superfície, o valor do AC

crece de acordo com a velocidade da linha de contato, ou seja, a hidrofobicidade da superfície torna mais fácil o deslizamento da água sobre ela (BARBOSA, SOUSA e AGUILA, 2019).

A análise do ângulo de contato (AC) das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de TiO₂, foi realizada em um equipamento de ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Elettro Optics (SEO) disponível no LDM/UAEMat/CCT/UFCG.

A gota de água foi depositada manualmente por um dosador micrométrico, colocada sobre a membrana e a imagem captada pela câmera embutida no equipamento. Foram capturadas 30 imagens da gota em contato com a superfície de cada membrana, durante 300 segundos. Essas imagens foram analisadas por meio do *software Surfaceware 8*, e a partir destas, obteve-se o AC formado entre a interface sólido/ líquido de cada membrana.

4.3.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para esta análise de caracterização morfológica das membranas, utilizou-se o equipamento SPM 9700 da Shimadzu, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM/UAEMat/CCT/UFCG. As membranas foram fixadas em um suporte e visualizadas em um tamanho de varredura de 10 µm × 10 µm e analisadas pelo Programa Gerenciador do SPM. A topografia da superfície e a rugosidade relativa das membranas foram examinadas usando o modo dinâmico a uma taxa de varredura de 1 Hz.

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

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

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

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras de cada composição de membrana foram coletadas e encaminhadas para análise. Realizou-se este ensaio com um microscópio eletrônico de varredura do tipo FEG – *Field Emission Gun* (Canhão de Emissão de Campo) analítico JEOL 7001F com detectores EBSD (Difração de Retroespalhamento de Elétrons) e energia dispersiva acoplados, pertencente ao Electron Microscopy Laboratory do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa - IST/ULisboa.

O microscópio utilizado opera no vácuo e em um ambiente seco e capta imagens à medida que coleta sinais que são espalhados devido à interação de feixe de alta energia com a amostra. Esse feixe é formado por elétrons energéticos com foco finos criados a partir de uma fonte. Quando a fonte emite esse feixe, ele se modifica pela ação das aberturas, lentes magnéticas, lentes eletrostáticas e bobinas eletromagnéticas que reduzem o diâmetro desse feixe para que este efetue a varredura nas amostras das quatro composições das membranas, de dimensões 1 mm x 1,2 mm, enquanto que detectores de elétrons estão captando os sinais em padrões que formarão uma imagem digitalizada (ECHLIN, 2009; SHIMIZU e MITANI, 2009).

Como a fonte emite elétrons em alta voltagem, chegando até a 30 keV, foi necessário proteger as amostras das membranas com uma fina camada metálica, de ouro, para aumentar a condutividade (MEHTA, 2012).

4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Este ensaio de espectroscopia FTIR foi realizado no modo de reflexão total atenuada (ATR), com o auxílio de um espectrômetro modelo Spectrum Two fabricado pela Perkin Elmer (Waltham, MA) equipado com o acessório UATR Two, pertencente ao Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa - IST/ULisboa. Os espectros foram obtidos com 4 cm⁻¹ de resolução e 8 scans de acumulação.

4.3.6 Termogravimetria (TG)

Este ensaio foi realizado com o auxílio do equipamento modelo STA7200 fabricado pela Itachi, pertencente ao Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa - IST/ULisboa.

Amostras de cada composição da membrana PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂ com dimensões 5 mm x 2 mm foram pesadas e inseridas uma a uma no analisador termogravimétrico, operando com razão de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 800 °C, em atmosfera de ar sintético, gerando curvas de TG e DTG, associadas à degradação térmica de substâncias em ambientes de aquecimento controlado (MARANGWANDA *et al.*, 2021).

4.3.7 Densidade das Membranas

Este ensaio foi realizado com o auxílio do picnômetro a gás modelo Ultrapycnometer 1000 fabricado pela Quantachrome Instruments, pertencente ao Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa - IST/ULisboa.

Amostras de cada uma das quatro composições de membranas foram cortadas nas dimensões 1 mm x 4 mm, e pesadas até que estivessem com massa acima de 0,900 gramas (massa a partir do qual o analisador de densidade é capaz de funcionar). Em seguida, foram dispostas de forma sobreposta no leitor do equipamento. O picnômetro disponibilizado funciona a partir do acionamento de gás hélio ou em ambiente à vácuo. Foi utilizado o gás hélio (He), que ao preencher os microporos das membranas, retornou os valores de volume e densidade correspondentes.

4.3.8 Porosidade das Membranas

A fim de determinar a porosidade das membranas, seguiu-se o método proposto por Jansen *et al.* (2005) e Anadão *et al.* (2014) em que valores de referência da densidade absoluta do polímero e do dióxido de titânio são relacionados à massa e espessura das membranas, valores obtidos da média aritmética medida por meio dos utensílios balança digital e micrômetro analítico, respectivamente.

Para a membrana PA66 pura, a porosidade é dada pela Equação 2:

$$Porosidade = \frac{lA - \left(\frac{m}{\rho}\right)_{pol}}{lA} \quad (2)$$

Em que l é a espessura da membrana, A é a área da membrana, m é a massa da membrana e ρ é a densidade do polímero utilizado, a poliamida 66.

Para as membranas híbridas, a seguinte equação foi utilizada:

$$Porosidade = \frac{LA - [\tau_{pol}(\frac{m_{pol}}{\rho}) + \tau_{adt}(\frac{m_{adt}}{\rho})]}{LA} \quad (3)$$

Em que são adicionados τ_{pol} , a proporção em massa do polímero, τ_{adt} , a proporção em massa do aditivo utilizado, o TiO_2 e ρ_{adt} é a densidade do TiO_2 .

4.3.9 Absorção de Água

Avaliou-se a capacidade das membranas em absorver água, seguindo o procedimento de secagem das membranas no formato de discos de 4,42 centímetros de diâmetro com o auxílio de uma estufa a 80 °C durante 24 h, pois se encontravam acondicionadas em recipientes contendo uma combinação de hexano e água.

Após a pesagem das membranas em uma balança digital precisa, imergiu-se completamente por 48h as membranas em um recipiente contendo 50,00 ml de água destilada, num ambiente com temperatura de 24 °C, sendo todo o processo realizado em triplicata. Após esse período, o excesso de líquido foi extraído das membranas cuidadosamente, e estas foram pesadas novamente. Assim, a absorção de água foi calculada com base no peso de cada membrana antes e após a imersão em água, de acordo com adaptação da Equação 4, apresentada por Bagheripou, Moghadassi e Hosseini (2016):

$$Absorção\ de\ água = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) 100 \quad (4)$$

Em que W_d e W_w correspondem ao peso anterior à imersão (membrana seca) e o peso após a imersão (membrana úmida).

4.3.10 Raio Médio dos Poros

A Equação utilizada para encontrar o Raio Médio dos Poros é a Guerout-Efford-Ferry adaptada por Silva *et al.* (2013), em que η é viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4}$ Pa.s); l é a espessura média de cada membrana (m); Q é o fluxo do permeado em ($m^3 \cdot s^{-1}$); ε é a porosidade (adimensional) determinada pelas Equações 2 e 3; P é a pressão de operação transmembrana (Pa) e A se trata da área da membrana (m^2), podendo ser visualizada a Equação 5.

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

4.4 Fluxo Permeado

Para os ensaios de fluxo, foi utilizado um sistema de filtração frontal para medir o permeado obtido de água e efluente através das membranas nas pressões (0,5; 1,0 e 1,5 bar), conforme apresentado na Figura 18. As coletas do permeado foram realizadas em intervalos de 1 minuto, por 60 min, totalizando 60 coletas a cada composição de membrana. Os ensaios foram realizados no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Figura 18 – Sistema de filtração para coleta do permeado.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A medida de fluxo permeado através de membranas microporosas, com os poros em formato cilíndrico, pode ser estimada pela Equação 6 de Hagen-Poiseuille e Equação 7:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \Delta P}{8 \cdot \eta \tau \Delta x} P \quad (6)$$

$$P = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \tau \cdot \Delta x} \quad (7)$$

Sendo, J o fluxo permeado; P a permeabilidade da membrana para o líquido utilizado; ε a porosidade da membrana, dada por $n\pi r^2$ (n é o número de poros e r sendo o raio dos poros); ΔP é a diferença de pressão entre a superfície superior e inferior da membrana; η é a viscosidade do penetrante, τ a tortuosidade do poro e Δx a espessura da membrana.

Caso os poros apresentem a forma dos espaços vazios formados aleatoriamente entre esferas empacotadas, é possível utilizar a equação de Carman-Kozeny, relacionada entre o fluxo permeado e a permeabilidade, pelas Equações 8 e 9.

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (8)$$

$$P = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta x} \quad (9)$$

Em que K é a constante de Carman-Kozeny que depende da forma dos poros e de sua tortuosidade e S é a área superficial específica da membrana (HABERT, BORGES; NÓBREGA, 2006; LI, XING e XU, 2006).

Segundo Tang *et al.* (2020), o desempenho das membranas pode ser avaliado através do fluxo permeado quando a filtração das membranas for acionada pela pressão. Desse modo, foi possível utilizar o modelo matemático simplificado para representa o fluxo mássico (J) através das membranas (Equação 10), sendo este o adotado para verificar o fluxo das membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de TiO₂:

$$J = \frac{\text{Volume do permeado (L)}}{\text{Área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{Tempo (h)}} \quad (10)$$

4.5 Corante Têxtil

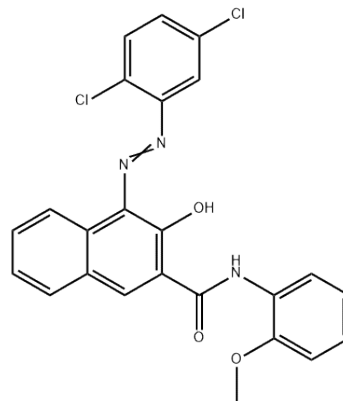
O corante têxtil utilizado para produção do efluente sintético é o corante *Red 09*, atóxico, classificado no sistema *Color Index* por CI 12460 e registrado no banco de dados do *Chemical Abstracts Service* pelo código CAS 6410-38-4, cuja fórmula química é C₂₄H₁₇Cl₂N₃O₃, de massa molar 466,316 g/mol e densidade 1,5 g.cm⁻³, também conhecido por (4-[(2,5-diclorofenil)azo]-3-hidroxi-N-(2-metoxifenil)naftaleno-2-carboxamida). O corante é apresentado na figura 19, com coloração intensa, vermelho brilhante e sua estrutura química está disponível através da Figura 20 (NCBI, 2021).

Figura 19 – Corante *Red 09*.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 20 – Estrutura química do corante *Red 09*.



Fonte: CHEMICALBOOK, 2017.

4.6 Parâmetros Físico-Químicos do Efluente Colorido

O efluente produzido em laboratório, a partir do corante sintético vermelho têxtil, nas concentrações de 100, 300, 500 mg.L⁻¹, foi utilizado nos ensaios de fluxo permeado nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar. Após os ensaios de filtração, os permeados foram armazenados e realizou-se testes dos parâmetros de qualidade da água em todos os permeados. Os parâmetros físico-químicos do efluente analisados foram: pH, cor aparente e turbidez. A metodologia utilizada para obter os parâmetros físico-químicos dos efluentes antes e dos permeados está preconizada no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, através do uso de pHmetro, colorímetro e turbidímetro (BAIRD, EATON e RICE, 2017). As análises foram realizadas no LARTECA/DESA/CCT/UEPB.

4.7 Concentração do Corante Têxtil

O estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria possibilita a obtenção de informações valiosas relacionadas à estrutura molecular dos materiais e suas propriedades. Em particular, a espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível (UV_{vis}), que corresponde ao estudo da interação da luz na faixa de comprimentos de onda de 400 a 1000 nm, mostra-se bastante conveniente para o estudo de corantes da indústria têxtil. As análises de absorbância do efluente contendo corante têxtil em diferentes concentrações foram feitas usando um espectrofotômetro UV-vis FENTON PLUS 700, pertencente ao LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

4.8 Eficiência das Membranas

A eficiência das membranas na separação do corante sintético no efluente após os ensaios de fluxo foi estimada pelo coeficiente de rejeição ($R\%$) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de corantes têxteis contidos no permeado (C_P) e na alimentação (C_0), expresso através da Equação 11 (KHORSHIDI *et al.*, 2018; ELHADY *et al.*, 2020):

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C_P}{C_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

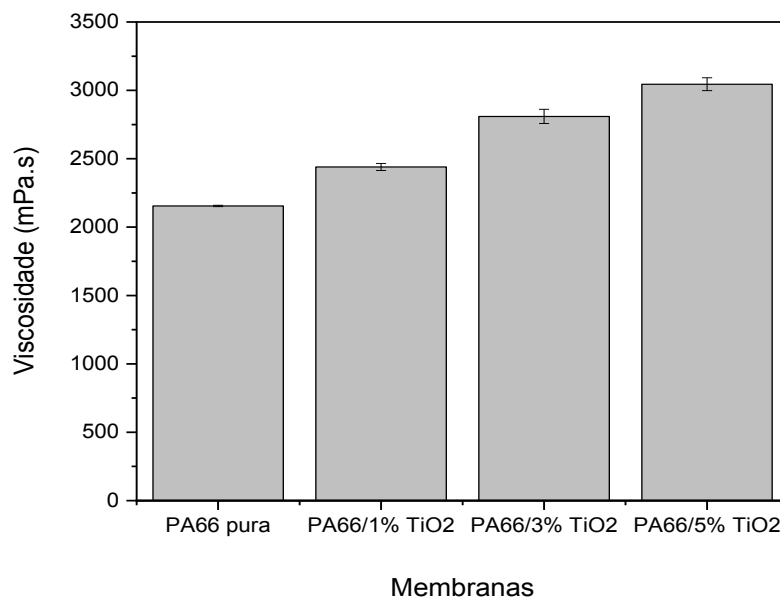
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade que se define como a resistência ao escoamento, intrínseca a cada substância. Em uma solução composta por polímeros, a viscosidade depende da constituição do polímero, do tamanho das moléculas, do solvente e sua qualidade, do peso molecular do polímero, da temperatura da solução, das interações polímero-solvente e da concentração da solução. Quanto maior a fluidez da solução de polímeros, menor a viscosidade (ÁLVAREZ-QUINTANA *et al.*, 2020; DUARTE, SANTOS e ZENI, 2016).

A Figura 21 ilustra as viscosidades das soluções obtidas na preparação das membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂, com adição do sal cloreto de amônio.

Figura 21 – Viscosidade das soluções das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂.



De acordo com a Figura 21, as soluções utilizadas para a obtenção das membranas híbridas com PA contendo 1, 3 e 5% em peso de TiO₂ apresentaram viscosidades em torno de 2440 mPa.s, 2810 mPa.s e 3045 mPa.s, respectivamente, estes resultados foram superiores à da membrana PA pura com viscosidade de 2155 mPa.s. Em termos percentuais, esse aumento em relação viscosidade da PA66 pura foi de 13,2%, 30,4% e 41,3%, respectivamente, relacionado ao aumento no teor da nanopartícula inorgânica na suspensão. Portanto, a suspensão com 5% de TiO₂ é a que apresentou maior viscosidade e, portanto, dentre as suspensões investigadas, é a que possui maior probabilidade de gerar uma membrana híbrida com fluxo permeado reduzido (MASSEY e WARD-SMITH, 2006).

Esse fato pode ser explicado devido ao TiO_2 possuir uma elevada área superficial específica, que de acordo com Pascoal *et al.* (2020) é de $39,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, contribuindo para uma redução da distância entre partículas, elevando a viscosidade da solução após sua inserção. Quando ocorre adsorção do polímero nos grupos hidroxila presentes nas esferas de TiO_2 provoca a formação de uma suspensão com estrutura mecanicamente estável, resultando em uma viscosidade mais alta com uma baixa taxa de cisalhamento de 20 rpm.

Resultados semelhantes foram obtidos por Yang *et al.* (2007) que estudaram o aumento no teor de nanopartículas de TiO_2 em membranas, observando que ocorreram alterações em suas propriedades reológicas, aumentando desta forma, as viscosidades das soluções poliméricas. O ácido fórmico com pureza de 85% utilizado na preparação das membranas se dissocia parcialmente em soluções aquosas. No entanto, o cloreto de amônio presente na solução é um sal ácido que favorece a dissolução do ácido fórmico em água, resultando em uma solução ácida que provavelmente auxiliou na dissolução e homogeneização completa do polímero no solvente e, com isso, provavelmente facilitou a intercalação do TiO_2 nas cadeias da poliamida e, desta forma, contribuiu para o aumento das viscosidades nas soluções híbridas.

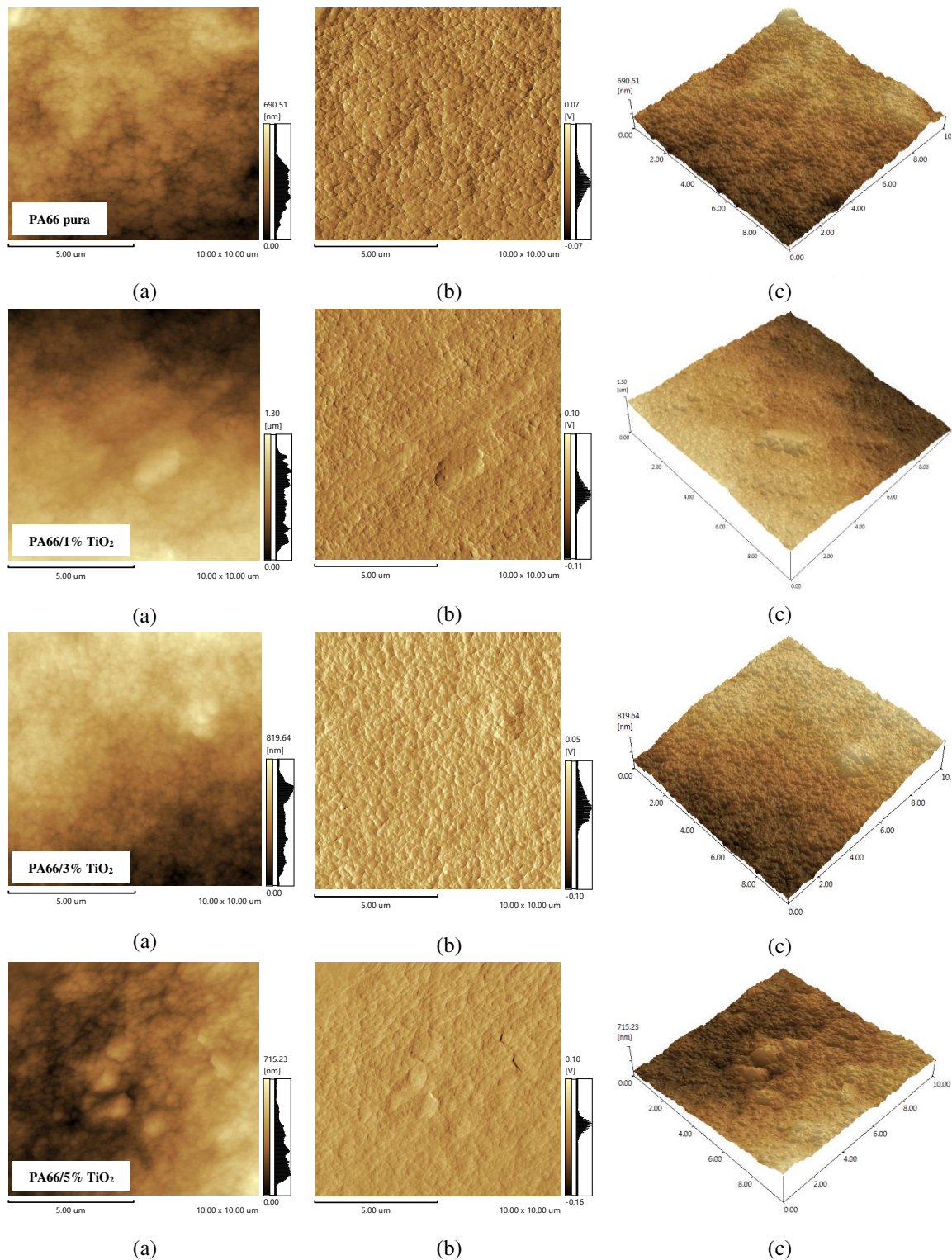
5.2 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de força atômica (MFA) é uma tecnologia que fornece uma vista tridimensional, que combina aspectos da microscopia de varredura com um medidor de perfil, sendo capaz de analisar detalhadamente dados quantitativos como área da superfície e rugosidade. É possível estudar revestimentos, materiais cerâmicos, vidros, polímeros, membranas biológicas e sintéticas (CAPPELLA, 2016) com essa técnica.

A Figura 22 ilustra as imagens de superfície e de fase do MFA 3D das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 com a adição de cloreto de amônio, utilizando uma área de $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ para investigar as suas variações morfológicas. Os parâmetros de rugosidade foram apresentados na Tabela 2, onde R_a é a rugosidade média aritmética, R_z é a altura máxima e R_{zj10} é a rugosidade média de 10 pontos.

As superfícies das membranas são apresentadas por regiões claras e escuras, correspondentes às áreas topográficas das superfícies rugosas, ásperas, uniformes, com formação de cristas (cumes) e vales, e a maior quantidade dessas áreas pode resultar em maior rugosidade, o que pode ser um indício do aumento no tamanho dos poros das membranas (JAWAD, 2020; KHULBE, FENG e MATSUURA, 2008).

Figura 22 – Imagens das superfícies obtidas por MFA da membrana de PA66 pura e híbridas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 , analisando: (a) altura, (b) deflexão e (c) rugosidade.



Os resultados obtidos pela análise da Figura 22 e da Tabela 2 indicaram que os valores de R_a , R_z e R_{zj} das membranas com TiO_2 foram superiores ao da PA66 pura. O cloreto de amônio é considerado levemente ácido (pH 5 a 5,5) e pôde ter contribuído para a constituição

de uma solução polimérica mais ácida que, aliada ao ácido fórmico (pH 2-3), resultou em maiores valores de rugosidade nas membranas híbridas. Medeiros *et al.* (2018) também identificou o aumento da acidez da solução polimérica de PA/ácido fórmico com a introdução de um sal inorgânico.

Ferreira *et al.* (2017) estudaram o efeito causado na morfologia das membranas na etapa de imersão-precipitação com o banho de coagulação mais ácido, a membrana de PA6 pura permaneceu com a mesma estrutura superficial, enquanto que nas membranas híbridas com argila foram obtidas microestruturas de superfície de topo com maior tamanho de poros.

Tabela 2 – Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂.

Membranas	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)
PA66 pura	39,78	357,73	176,85
PA66/1% TiO₂	45,21	444,82	217,39
PA66/3% TiO₂	47,51	466,02	227,51
PA66/5% TiO₂	50,80	522,53	257,20

A membrana com 5% de TiO₂ se destacou entre as demais, por possuir os maiores parâmetros de rugosidade, pois apresenta picos mais elevados, a presença de protuberâncias e aglomerados, que podem comprometer o seu desempenho.

De acordo com Asadollahi *et al.* (2020) a rugosidade superficial e seus parâmetros associados são fatores importantes, pois membranas com maior rugosidade geralmente possuem um maior tamanho de poros superficiais, menor resistência à incrustação e uma tendência a obter um menor fluxo permeado. Além disso, é importante ressaltar que a rugosidade é um dos principais parâmetros intimamente relacionados à capacidade anti-incrustação das membranas.

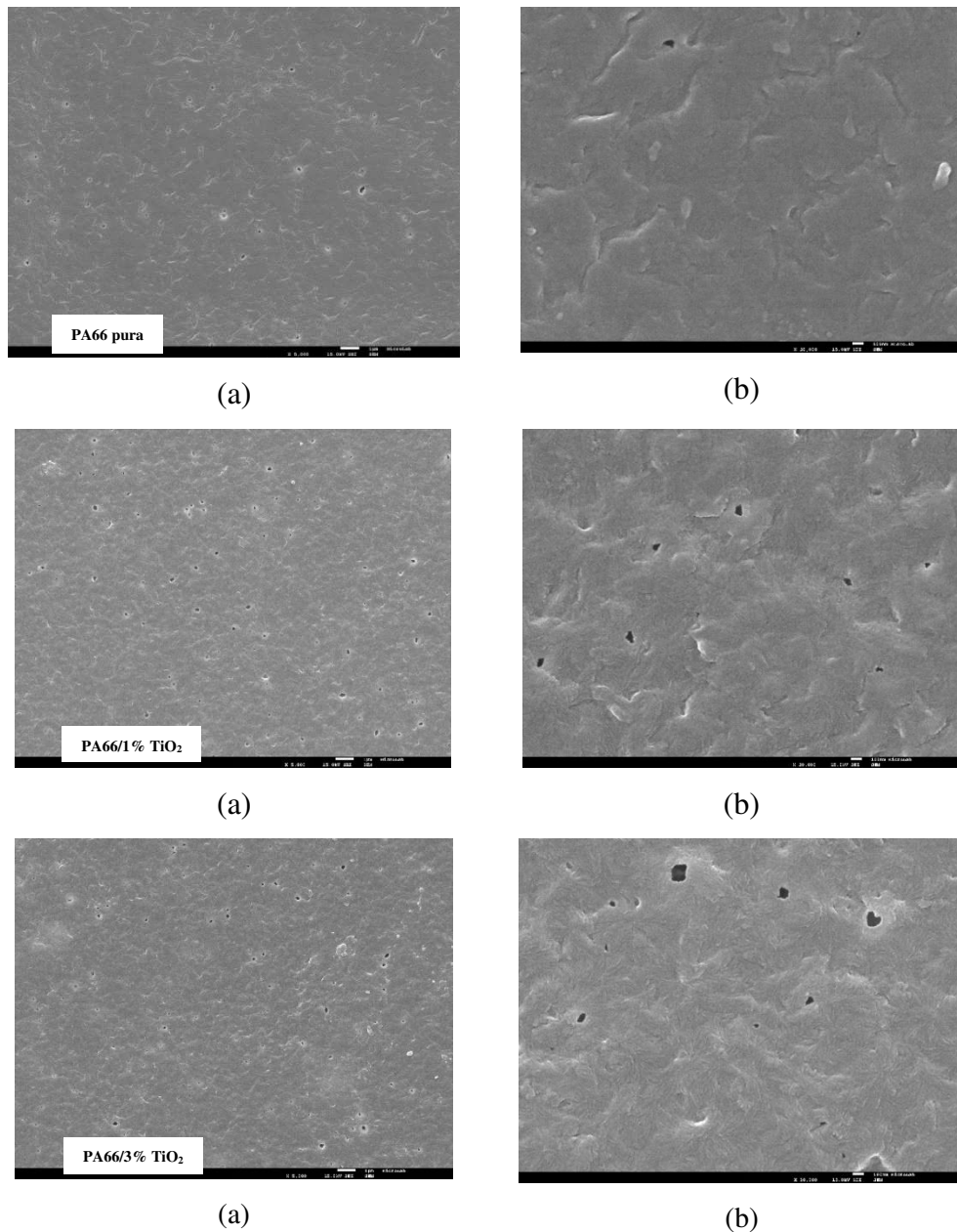
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

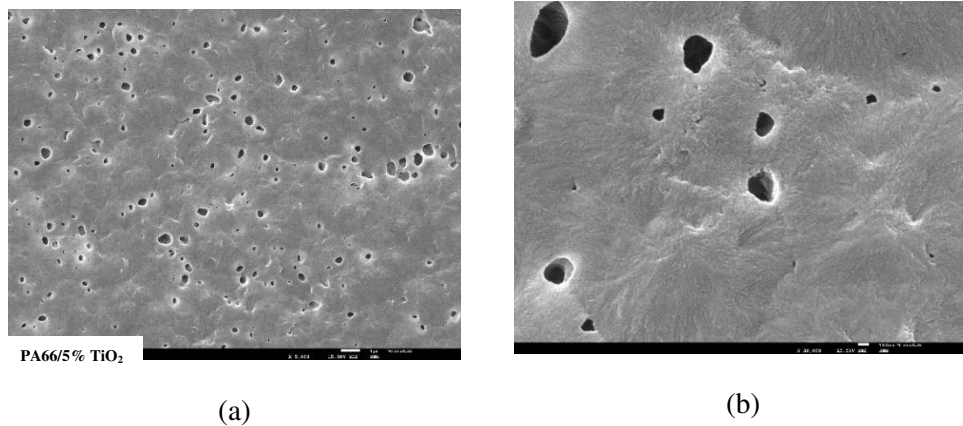
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de leitura morfológica capaz de produzir imagens e fornecer informações sobre a estrutura de quase todos os tipos de amostras. Em especial é aplicada em membranas para microfiltração pelo seu alto grau de resolução possuir uma abrangência similar a estas membranas, sendo seu limite 0,01 µm (GOLDSTEIN *et al.*, 2017).

Um dos tipos de MEV de alta resolução possui um sistema de feixe de elétrons ativado por um canhão emissor por efeito de campo, que denomina-o *Field Emission Gun* – FEG. Este canhão substitui o feixe convencional de leitura de amostras, que por emitir mais

elétron, cria campos elétricos que melhoram a ampliação para uma leitura com maior resolução e contraste, preparada de forma similar às amostras do MEV convencional (DEOWAN *et al.*, 2015; PIRES *et al.*, 2019). Utilizou-se a técnica MEV por Emissão de Campo, modo de electróns secundários, para avaliar se houve modificações na morfologia das membranas com dióxido de titânio, conforme a Figura 23.

Figura 23 – Imagens das superfícies de topo obtidas por MEV, modo de electrões secundários, das membranas de PA66 pura e híbridas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 , com aumentos de: (a) 5.000X (b) 30.000X





As imagens acima da Figura 23 demonstram um aumento progressivo da porosidade nas imagens da superfície de topo de cada composição de membrana, na medida em que se inicia a adição de dióxido de titânio, sendo observável um número maior de poros, com tamanho irregular, formato identificado com o aumento de 30.000X, tal qual é o previsto na formação de membranas do tipo anisotrópica densa integral (NUNES e PEINEMANN, 2001; AL-GAMAL, FALATH e SALEH, 2021).

As membranas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 apresentam uma maior quantidade de poros comparados a composição de membrana PA66 pura, com uma distribuição relativamente mais uniforme, fator que contribui para a alta eficiência do processo de filtração de partículas (HE *et al.*, 2022).

As irregularidades na superfície - os aglomerados e formações de cumes e depressões são perceptíveis com maior intensidade nas membranas com TiO_2 , em especial a membrana com 5% TiO_2 de que possui acentuado relevo, como foi percebido na análise de Microscopia de Força Atômica, assim sendo as partículas do TiO_2 presentes nas membranas contribuem para a formação de aglomerados das nanopartículas. Desse modo e, como esperado, na medida em que a concentração de dióxido de titânio aumentou de 1% em peso para 3% e 5% em peso na solução polimérica, a rugosidade da superfície aumentou (MISHRA e MUKHOPADHYAY, 2018).

5.4 Ângulo de Contato

Para a caracterização da hidrofilicidade/hidrofobicidade de membranas, utiliza-se a medida do ângulo de contato (θ) (AC) com a água. 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).

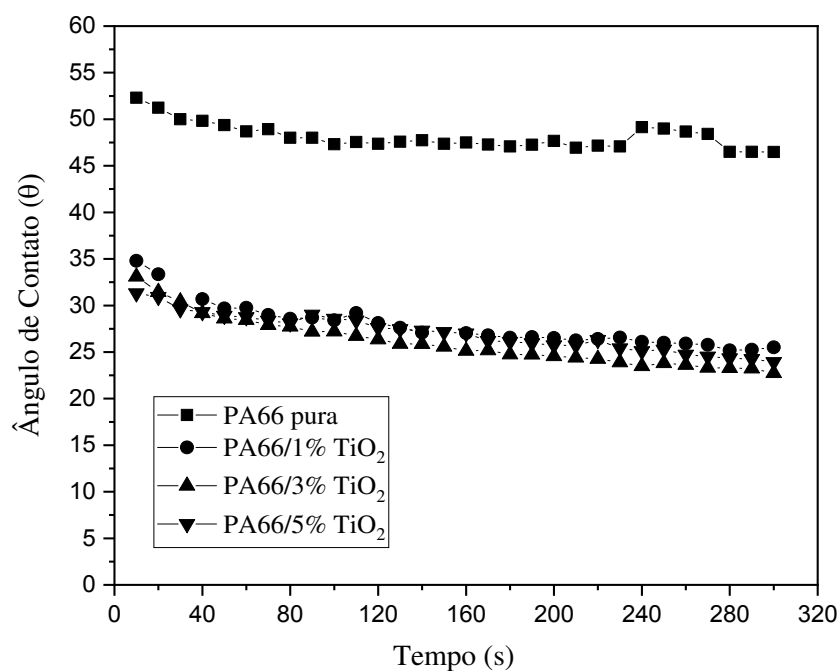
A superfície de interesse do AC é o lado permeável da membrana. Devido à natureza hidrofílica desse tipo de superfície, parte da gota sempre penetra nos poros do tecido, por isso a medida do ângulo de contato é relativa, não absoluta (TERPIŁOWSKI *et al.*, 2020).

Enquanto que 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).

As Figuras 24 e 25 ilustram os ângulos de contato das membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂, com adição do sal cloreto de amônio. Nas Figuras 24 e 25 foi verificado que todas as membranas possuíam uma superfície hidrofílica, considerando que todos os ângulos foram na faixa de $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$. No Apêndice, encontram-se as fotos dispostas na Figura 25 com maiores detalhes dos valores dos ângulos de contato obtidos.

Observou-se que a membrana PA66 pura apresentou o maior valor de ângulo de contato, provavelmente devido à baixa rugosidade existente em sua camada superficial, com valor de 52,3° no tempo inicial de 10 s, seguindo certa estabilidade ao longo do tempo, obtendo um valor de 46,5° com uma pequena absorção de água no tempo final de 300 s, além disso, essa membrana tinha uma superfície menos rugosa em comparação com demais membranas híbridas. Resultado semelhante foi obtido por Santos Filho *et al.* (2019).

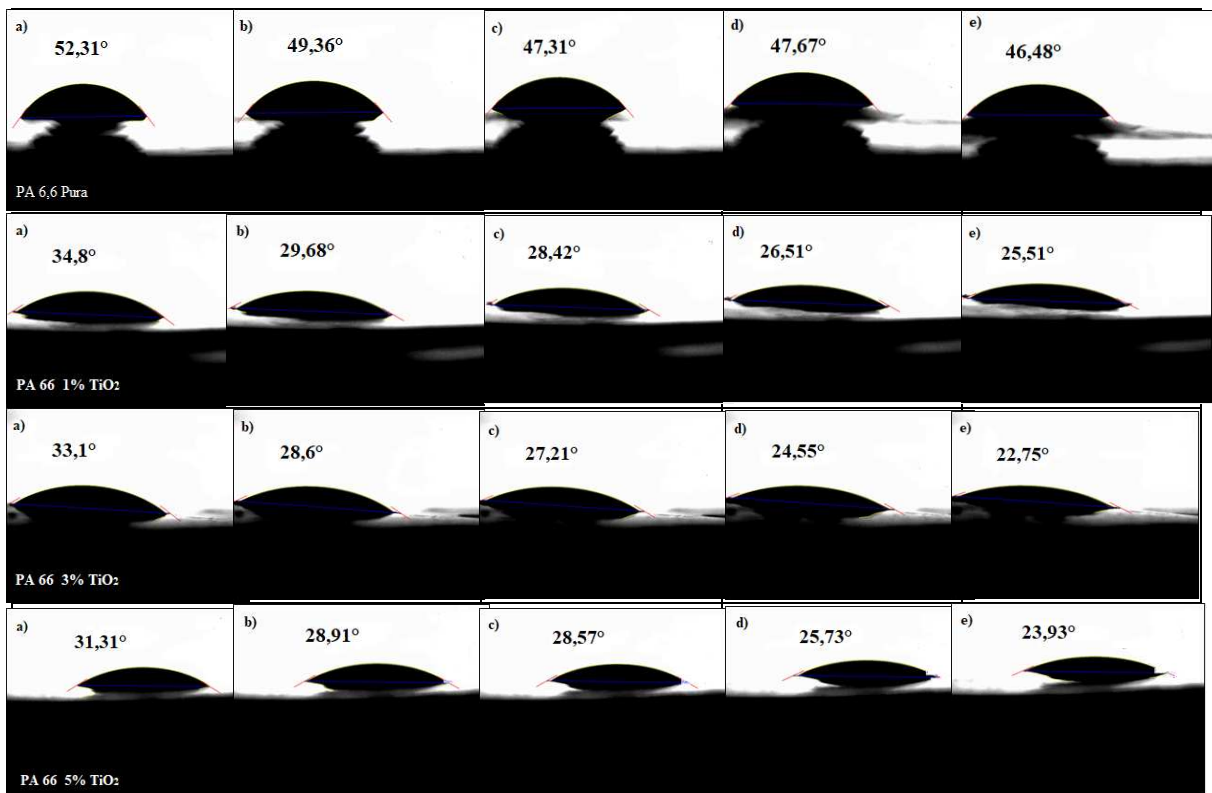
Figura 24 – Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂ em função do tempo, variando de 10 a 300 segundos.



A adição de diferentes percentuais de TiO_2 nas soluções poliméricas proporcionou valores de ângulos de contato menores em relação à membrana PA66 pura, possivelmente devido a formação de uma estrutura morfológica com superfície mais rugosa nas membranas híbridas. No tempo de teste inicial em 10 s, as membranas com 1%, 3% e 5% de TiO_2 apresentaram valores de AC de $34,8^\circ$, $33,1^\circ$ e $31,3^\circ$, respectivamente, e no tempo de teste final, em 300 s, os valores foram de $25,5^\circ$; $22,7^\circ$ e $23,9^\circ$, enquanto que a membrana de PA66 pura, iniciou em $52,31^\circ$ e terminou em $46,48^\circ$ durante o período de teste, conforme ilustrado nas Figuras 25 e 25.

De maneira geral, os menores valores de ângulos de contato foram obtidos para a membrana de PA66 com 3% de TiO_2 , sendo esta a membrana com maior hidrofiliicidade, ou seja, tende a apresentar melhor permeabilidade e conseqüentemente maior fluxo permeado. Provavelmente devido à maior quantidade de aglomerados presentes na superfície da membrana com 5% de TiO_2 , os valores de AC não foram os menores. Resultado similar também foi obtido no estudo realizado por Mobarakabad, Moghadassi e Hosseini (2015).

Figura 25 – Imagens dos ângulos de contato das membranas nos tempos (a) 10 s, (b) 50 s, (c) 100 s, (d) 200 s e (e) 300 s.



Ainda de acordo com as Figuras 24 e 25, constatou-se que as nanopartículas de TiO_2 atuaram como agente porogênico e devido ao seu caráter hidrofílico favoreceram a absorção

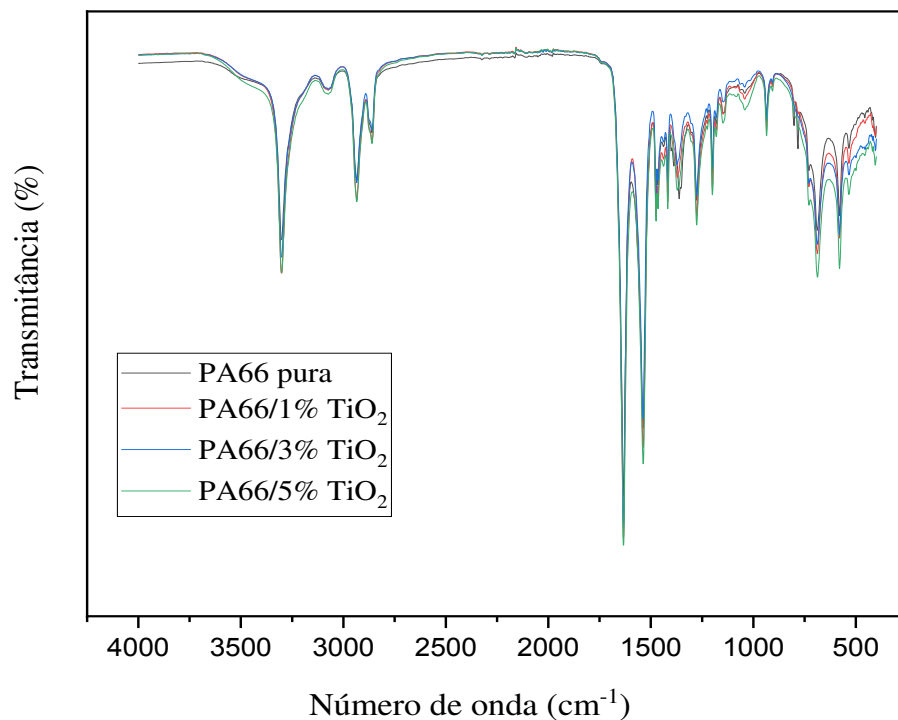
de água pelas membranas híbridas. Além disso, esse aumento na absorção foi diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de TiO_2 , resultando em menores valores de ângulos de contato.

Conforme observado por Rajaeian *et al.* (2013), o incremento de TiO_2 gera um aumento na hidrofiliicidade das membranas híbridas, devido à natureza hidrofílica das nanopartículas de TiO_2 . Para os autores, ainda é possível correlacionar proporcionalmente a hidrofília notada pelos valores do ângulo de contato com a rugosidade da superfície. Em uma superfície hidrofóbica e rugosa os valores obtidos para o ângulo de contato são aumentados, e são reduzidos quando a superfície é hidrofílica e possui maior rugosidade.

5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Durante o processo de preparação das membranas por meio da técnica da inversão de fases, o solvente utilizado pode interferir na formação da estrutura da membrana, por isso realizou-se a análise de FTIR-ATR, para receber informações da presença ou ausência dos principais grupos funcionais da poliamida, de resíduos de ácido fórmico e do dióxido de titânio, que compõem as membranas (CHEVAL *et al.*, 2012). A Figura 26 apresenta os resultados do FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 .

Figura 26 – FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 .



Da Figura 26 é possível observar os dados espectrais de cada composição de membrana na faixa espectral 250 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . A estrutura da PA66 apresenta a banda N-H (amina) na faixa de $650\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ e entre $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$; o estiramento referente aos grupos carbonila, C=O, também típicos da Poliamida 66 na região $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$; na faixa de $2900 - 2950\text{ cm}^{-1}$ está presente à frequência de vibração moleculares correspondentes ao estiramento das ligações dos hidrocarbonetos CH, CH₂ na faixa de $2900 - 2950\text{ cm}^{-1}$ e entre a faixa do número de onda $3000 - 3350\text{ cm}^{-1}$, o estiramento da banda N-H (amina) (CHEVAL *et al.*, 2012; DINARI e HAGHIGHI; 2017).

O ácido fórmico, assim como a PA66, possui o estiramento característico do grupo carbonilo C=O na faixa de $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, além de estiramentos que se sobrepõem ao espectro do polímero presente nas membranas, na faixa de $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao grupo O-H (hidroxila) (BERGANTINI *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2005).

O dióxido de titânio (TiO₂) possui uma banda que corresponde à vibração de estiramento O-H (hidroxila) observada entre 3300 e 3500 cm^{-1} . Os picos característicos do TiO₂ são proeminentes a $580\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, correspondentes às bandas de estiramento da ligação Ti-O (AL-AMIN *et al.*, 2016; ARAÚJO *et al.*, 2022; LÉON *et al.*, 2017).

Em todas as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂ não foram identificadas mudanças no número de onda nem no deslocamento das bandas, indicando que o processo de dissolução da poliamida no solvente não provocou alterações na estrutura química da matriz polimérica, exceto pelo aumento discreto na intensidade da banda com número de onda em 630 cm^{-1} devido ao aumento do percentual do TiO₂ introduzido na PA66.

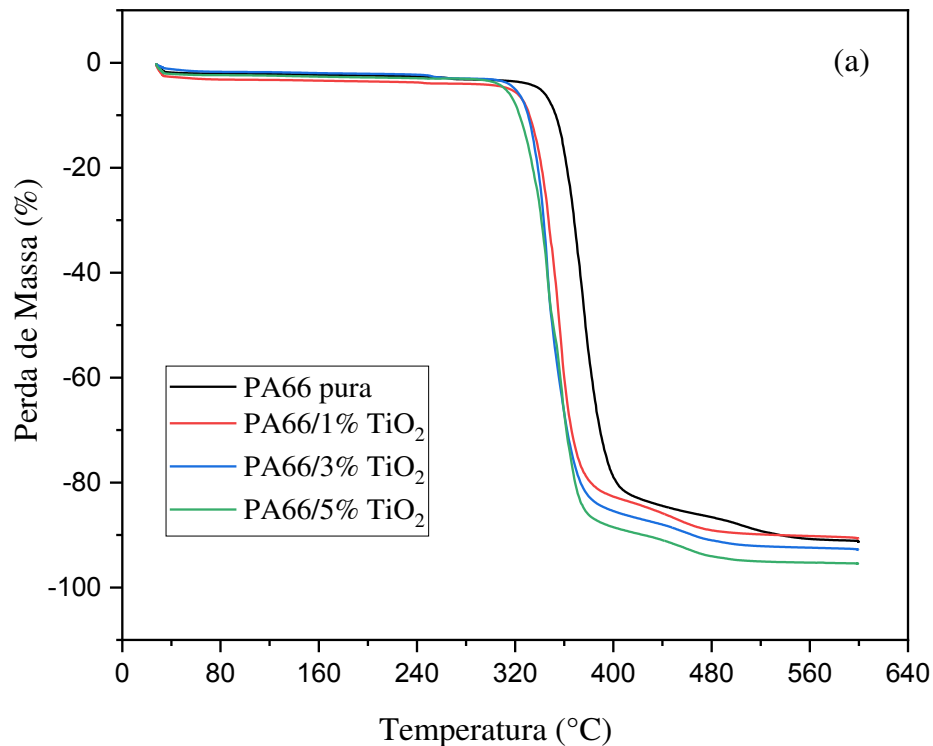
Este resultado está de acordo com o obtido por Araújo *et al.* (2021). De acordo com Medeiros *et al.* (2017), um aumento no percentual do composto inorgânico adicionada na matriz de PA66 para obter membranas híbridas pode aumentar gradativamente a intensidade das bandas características dessa carga presente no polímero.

5.6 Termogravimetria

As análises térmicas abrangem diversas técnicas, dentre elas a Análise Termogravimetria (TGA) é a mais utilizada na avaliação da estabilidade térmica dos materiais e seus componentes (YUEZHEN *et al.*, 2020).

As Figuras 27 e 28 ilustram as curvas de TGA e Derivada Termogravimétrica (DTG) realizadas em todas as composições das membranas PA66 pura e híbridas.

Figura 27 – Curvas de TGA e das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 .

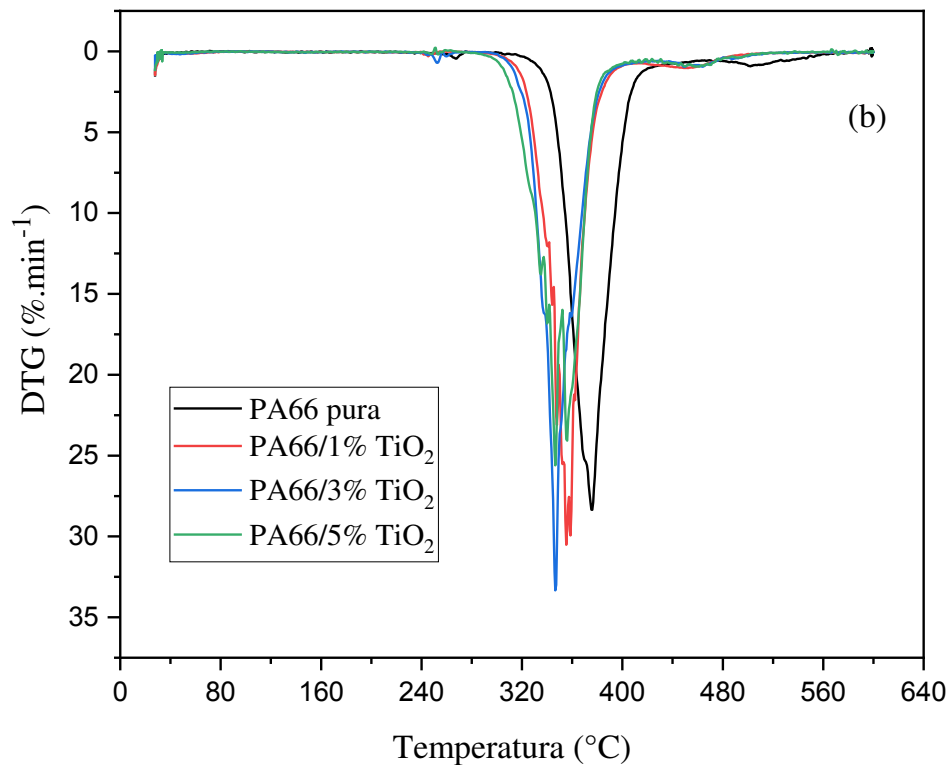


Uma perda de massa inicial de aproximadamente 5,0% de 0 °C até 280 °C foi observada em todas as quatro membranas, devido a volatilização da água e do solvente, ácido fórmico, seguida de duas etapas de degradação, a segunda concentrou a maior parte da perda de massa relacionada a degradação do polímero, dos híbridos contendo o TiO_2 e da decomposição do sal inorgânico, e durante a última etapa a perda restante de 90-95% da massa total do conjunto das membranas analisadas (PULIŠOVÁ *et al.*, 2010; XING *et al.*, 2020).

Durante a etapa secundária, a membrana PA66 pura perdeu cerca de 77% de massa na faixa de temperatura de 300 °C a 430 °C, com temperatura máxima de aproximadamente 375 °C; a membrana PA66 1% TiO_2 eliminou 78% de seus componentes com o aumento de temperatura entre 290 °C a 410 °C, com temperatura de pico de aproximadamente 357 °C (YUEZHEN *et al.*, 2020).

A membrana PA66 3% TiO_2 perdeu 79% da sua massa total entre 285 °C e 410 °C, com temperatura de pico de aproximadamente 347 °C e a membrana PA66 5% de TiO_2 perdeu a maior parte de sua massa, cerca de 80%, entre 280 °C a 410 °C, com duas temperaturas de pico em aproximadamente 345 e 355 °C (ZENI *et al.*, 2008).

Figura 28 – Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 .



As membranas híbridas contendo 1, 3 e 5% de TiO_2 iniciaram suas perdas de massa nas temperaturas de aproximadamente 290 °C, 285 °C e 280 °C, respectivamente, sendo estas composições híbridas menos estáveis termicamente se comparadas com a membrana de PA66 que iniciou sua perda de massa em aproximadamente 300 °C, conforme a Figura 28.

Esse comportamento provavelmente ocorreu devido à formação de aglomerados do TiO_2 , favorecendo um aumento da rugosidade, quantidade e tamanho de poros formados, conforme visto por meio de suas microestruturas, sem ocorrer uma boa interação com o polímero, o que levou a uma dispersão não uniforme dessa carga, deslocando as perdas de massa dos híbridos para esquerda e se degradando um pouco antes da membrana de PA66 pura (BAIG *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que Araújo *et al.* (2022) realizaram a análise de TG no TiO_2 , identificando que uma perda de água cristalina presente ocorreu em torno de 262 °C, eliminando a hidroxila do vapor de água por condensação de grupos Ti-OH, produzindo a ligação Ti-O-Ti. Esse fato, influenciou diretamente na segregação das fases do TiO_2 na matriz polimérica, contribuindo desta forma, com a diminuição nas perdas de massa das membranas com TiO_2 . Portanto, o TiO_2 influenciou catalizando e acelerando o processo de degradação da matriz polimérica presente nas membranas híbridas.

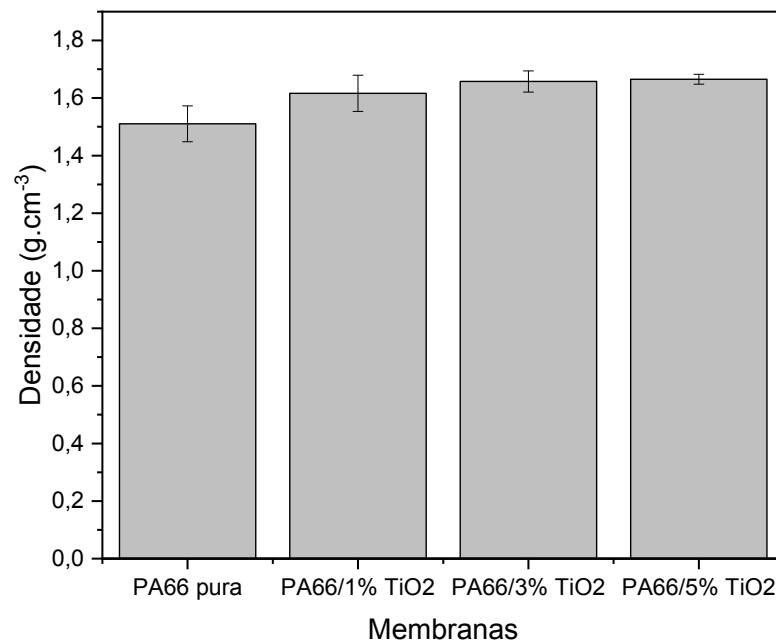
5.7 Densidade das Membranas

Da análise utilizando o picnômetro, a partir dos dados de massa e dimensões das amostras das membranas, obteve-se informações de volume e densidade de cada composição de membrana em triplicata, gerando assim os dados médios desses parâmetros, apresentados na Tabela 3, com o desvio padrão percentual das médias de densidade, variável utilizada no ensaio de absorção de água, análise de porosidade e raio médio dos poros.

Tabela 3 – Parâmetros de caracterização das membranas de PA66 pura e respectivos híbridos.

Membranas	Massa (g)	Volume (g/cm ³)	Densidade	Desvio Padrão (%)
PA66 Pura	0,943	0,6522	1,5104	0,0240
PA66/1% TiO₂	0,983	0,0609	1,6161	0,0216
PA66/3% TiO₂	0,971	0,5844	1,6576	0,0118
PA66/5% TiO₂	0,996	0,6012	1,6650	0,0054

Figura 29 – Densidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂.



A densidade volumétrica está associada as propriedades de transporte das membranas, e o aumento da densidade influencia tanto o fluxo quanto a absorção de água. Após a adição de TiO₂, as membranas apresentaram um aumento da densidade entre 7% a 10% em comparação a membrana PA66 pura, como demonstrado na Figura 29.

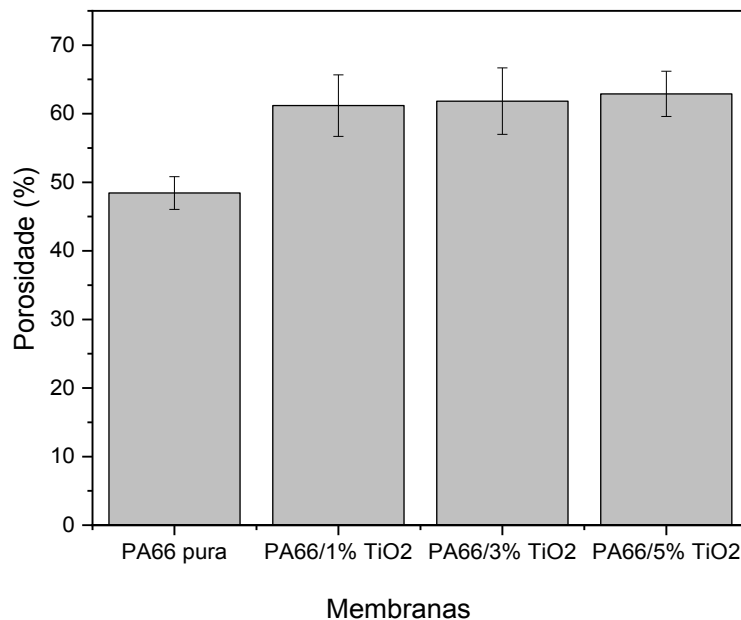
Apesar do TiO₂ ser capaz de aumentar a porosidade das membranas, a densidade das membranas híbridas é bem maior que a da PA66. Esse aumento de densidade pode ser explicado devido o TiO₂ possuir uma elevada área superficial específica, contribuindo para

uma elevada superfície disponível para a adsorção nas cadeias da poliamida, conforme visto pelo aumento gradativo das viscosidades das soluções híbridas em comparação com a solução polimérica. A densidade é um importante parâmetro, que ao ser mensurado individualmente pode ser utilizado para o cálculo de porosidade e conseqüentemente para o cálculo do raio médio dos poros das membranas (KHORSHIDI *et al.*, 2015).

5.8 Porosidade das Membranas

A porosidade de uma membrana preparada pelo método de imersão-precipitação depende principalmente da etapa da separação de fases, pois forma todas as camadas da membrana, e determina a quantidade e disposição dos poros. Uma alta porosidade em membranas hidrofílicas reflete no fluxo de efluente durante a etapa de tratamento, retendo mais partículas indesejáveis e permeando água limpa (LI *et al.*, 2009, POLETTO *et al.*, 2011; URPER-BAYRAM *et al.*, 2020). A Figura 30 apresenta valores de porosidade das membranas produzidas baseados em seus respectivos raios médios. Foi realizada uma Memória de Cálculo da porosidade e adicionada em anexo.

Figura 30 – Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂.



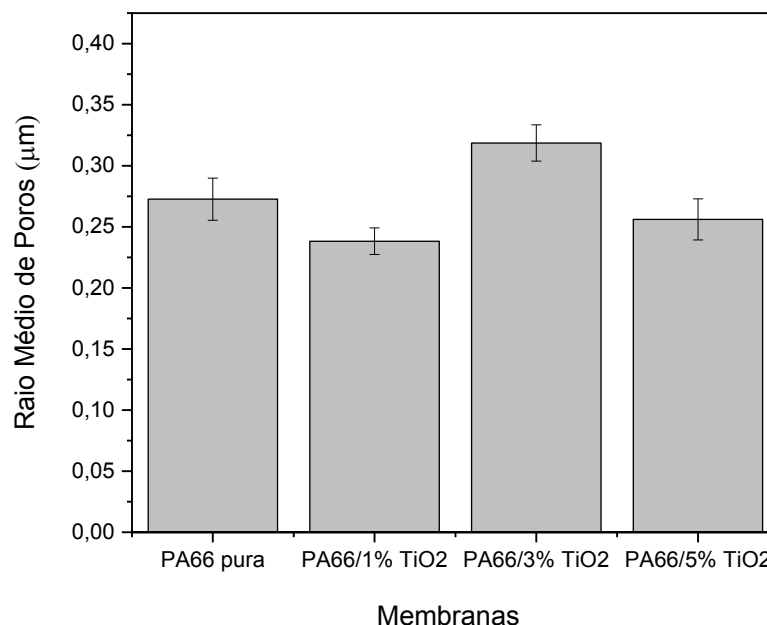
A membrana PA66 pura apresentou porosidade de 48,32%, a membrana PA 66 1% de TiO₂ possui o porosidade de 60,98%, a membrana PA 66 3% de TiO₂ apresentou 61,52% de porosidade e a membrana PA 66 5% de TiO₂ 62,28% de porosidade. A porosidade total das membranas com adição de TiO₂ foi aproximadamente 28% maior do que a membrana PA 66 pura, mesmo que este incremento aumente o teor de sólidos e reduza os espaços vazios. Os

maiores percentuais de porosidade em valor absoluto foram encontrados quando o teor de TiO_2 foi de 3% e 5%, logo, a formação de membranas apenas com o incremento de cloreto de amônio ou um baixo percentual de dióxido de titânio podem levar a formação de camadas mais densas nas membranas, com menor capacidade de retenção de água (ANADÃO *et al.*, 2014; JANSEN *et al.*, 2005).

5.9 Raio Médio 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 e interna, ou seja, menores ou maiores partículas serão transportadas de acordo com as dimensões dos espaços vazios (FENG *et al.*, 2004). A Figura 31 apresenta os raios médios de poros das membranas produzidas. Foi realizada uma Memória de Cálculo do raio médio dos poros e adicionada em anexo.

Figura 31 – Raio médio de poros das membranas PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 .



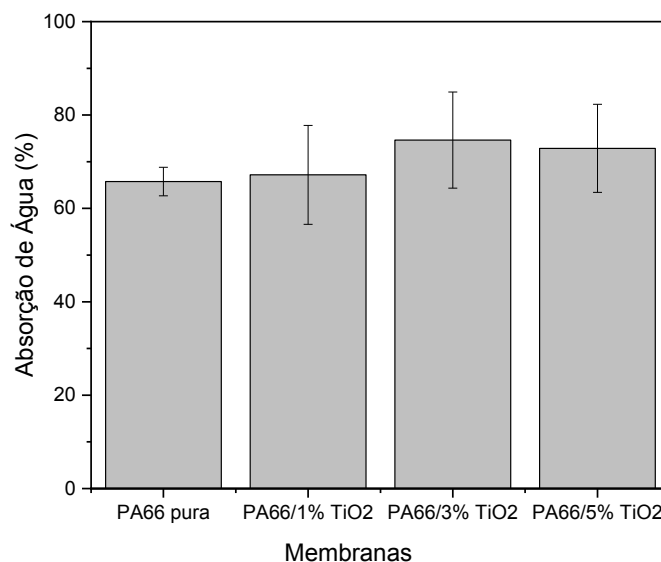
Através da fórmula de Guerout–Elford–Ferry foi possível encontrar o raio médio de poros. A membrana PA66 pura possui um tamanho médio de poros 0,2765 μm e desvio padrão de $\pm 0,02$, a segunda composição com a adição de nanopartículas a membrana PA66/1% de TiO_2 possui o tamanho médio de poros de 0,2383 μm e desvio padrão de $\pm 0,04$. A membrana PA 66/3% de TiO_2 em 0,3187 μm com desvio padrão de $\pm 0,06$, enquanto que a membrana PA66/5% de TiO_2 0,2561 μm com desvio padrão de $\pm 0,07$.

As quatro colunas da Figura 31 apresentam em todas as composições as variações média do raio dos poros entre 0,23 a 0,31 μ m, sendo este intervalo característico das membranas de microfiltração. Em comparação com a membrana sem TiO₂, a membrana PA66/3% de TiO₂ apresentou aumento de 15,26 % e as membranas PA66/1% de TiO₂ e PA66/5% de TiO₂ apresentaram redução de 13,81 % e 7,38% no raio médio dos poros, respectivamente. Isso demonstra que a membrana PA66/3% de TiO₂ é capaz de reter material particulado com maior dimensão do que as demais composições de membrana. A membrana com melhor desempenho durante o ensaio de permeabilidade de fluxo hidráulico deve ser capaz de apresentar a melhor relação tamanho de poros/ número de poros, com maior fluxo e maior retenção (LEITE *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2013).

5.10 Absorção de Água

A capacidade de retenção de uma membrana depende da sua porosidade e pode indicar um inchaço e melhoria da permeabilidade provocada pelos aditivos, bem como das características intrínsecas dos materiais utilizados durante a obtenção das membranas (KATO *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2009). Foi realizada uma Memória de Cálculo da absorção de água e adicionada em anexo.

Figura 32– Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂.



A membrana de PA66 pura apresentou porcentagem de absorção de água de 65,76% e desvio padrão de $\pm 3,05$, a membrana PA66 1% de TiO₂ absorveu 67,19% de água, com desvio padrão de $\pm 11,77$. A membrana PA66 com 3% de TiO₂ demonstrou uma absorção de 74,63% de água e desvio padrão de $\pm 10,29$ e a membrana PA66 5% de TiO₂ absorveu cerca

de 72,86% com desvio padrão de $\pm 9,43$, devido as características intrínsecas hidrofílicas da matriz polimérica e do TiO_2 , observando um aumento gradativo nos valores de absorção de água nas membranas híbridas de acordo com o aumento no percentual do material inorgânico.

Na Figura 32, observa-se que os percentuais de água absorvida em 24 horas das membranas híbridas são relativamente maiores em comparação com a membrana PA66 pura, sendo que a membrana PA66 3% de TiO_2 apresentou maior absorção de água e maior porosidade, provavelmente pela morfologia ser porosa e apresentar um maior raio médio de poros e, conseqüentemente, maior diâmetro dos poros (BENAVIDES *et al.*, 2015; BAGHERIPOU, MOGHADASSI e HOSSEINI, 2016; LIU *et al.*, 2019). O menor valor de absorção de água e, conseqüentemente, de porosidade, foi identificado na membrana sem adição de TiO_2 , embora a absorção tenha sido apenas 2,2% menor em comparação com a membrana com menor porcentagem de TiO_2 adicionado, de 1% de TiO_2 .

5.11 Fluxo Permeado com Água

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam 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 TiO_2 , com adição do sal cloreto de amônio.

Figura 33 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 na pressão de 0,5 bar.

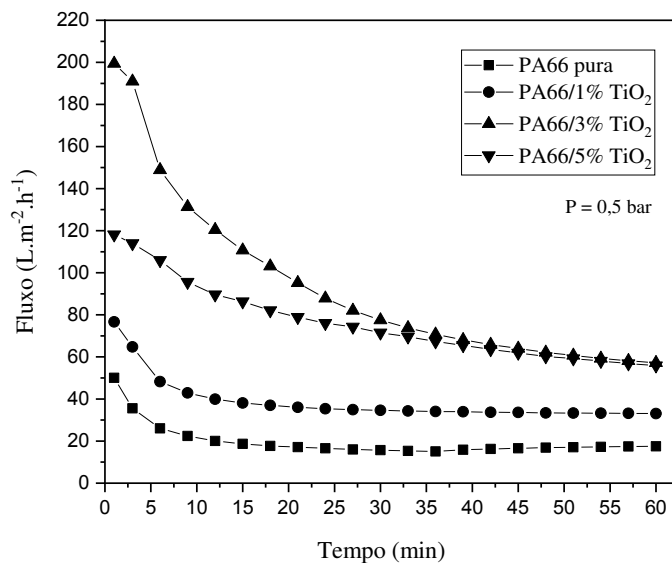


Figura 34 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 na pressão de 1,0 bar.

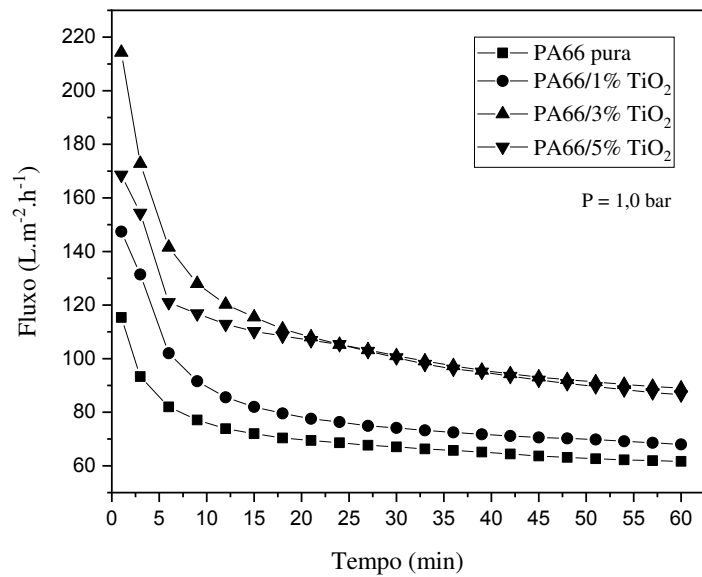
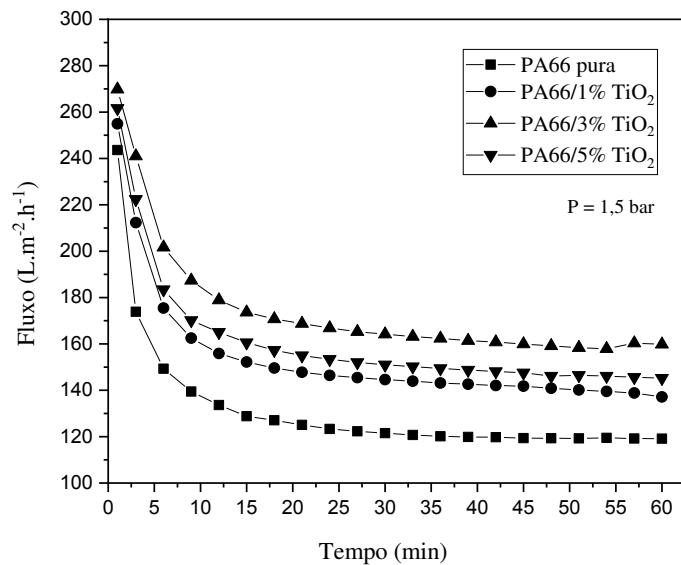


Figura 35 – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂ na pressão de 1,5 bar.



O fluxo (transporte de massa) pode ser relacionado à permeabilidade, à composição da membrana e ao tamanho dos poros. Por exemplo, membranas assimétricas demonstram ter um alto fluxo de permeado devido à alta porosidade e baixa espessura. Já a permeabilidade de uma membrana define o quanto do soluto e do solvente pode ser transportado através de seu interior por meio da ação de uma força motriz. (SINGH, 2006; URPER-BAYRAM *et al.*, 2020). Analisando as Figuras 33, 34 e 35, observou-se uma queda acentuada da permeabilidade à água das membranas após sua utilização, devido à polarização de concentração, pois a água utilizada foi proveniente da rede de abastecimento e naturalmente contém material particulado, indicando que a membrana sofre alterações durante o processo, como compactação, inchamento e redução dos poros.

A membrana de PA66 pura foi a que apresentou o fluxo mais baixo com água independente da pressão utilizada. Os resultados indicam que a adição do componente inorgânico TiO_2 eleva a permeabilidade das membranas de PA66.

Foi possível identificar que membranas de PA66 com 1, 3 e 5% de TiO_2 apresentaram os maiores fluxos, independente da pressão utilizada, por apresentarem aumento nos valores de raio médio e conseqüentemente, diâmetro dos poros e os maiores valores nos parâmetro de rugosidade, semelhante ao encontrado por Kedchaikulrat *et al.* (2020), que ao estudarem o comportamento de fluxo de membranas de poliamida com adição de TiO_2 coloidal, notaram que o fluxo de água da membrana aumenta com o aumento da adição de TiO_2 em comparação a membranas sem o TiO_2 como aditivo, resultando em membranas híbridas de alta permeabilidade.

Ainda de acordo com os fluxos apresentadas pelas Figuras 33, 34 e 35, visualizou-se que a membrana de PA66 com 3% de TiO_2 se destacou entre as demais, pois apresentou os maiores valores de fluxo, independente da pressão utilizada, confirmando o resultado obtido anteriormente por meio da análise de Absorção de água, pois foi a composição que mais absorveu a água pelo ensaio, resultado potencializado pela hidrofiliçidade da poliamida e do TiO_2 .

Foi visto que a membrana de PA66 com 5% de TiO_2 apresentou valores de fluxos inferiores ao da membrana com 3% de TiO_2 , provavelmente devido à mesma apresentar uma estrutura morfológica superficial com presença de uma maior quantidade de aglomerados, que podem ter agido como barreira, dificultando a passagem de água e, desta forma reduziram o seu fluxo permeado.

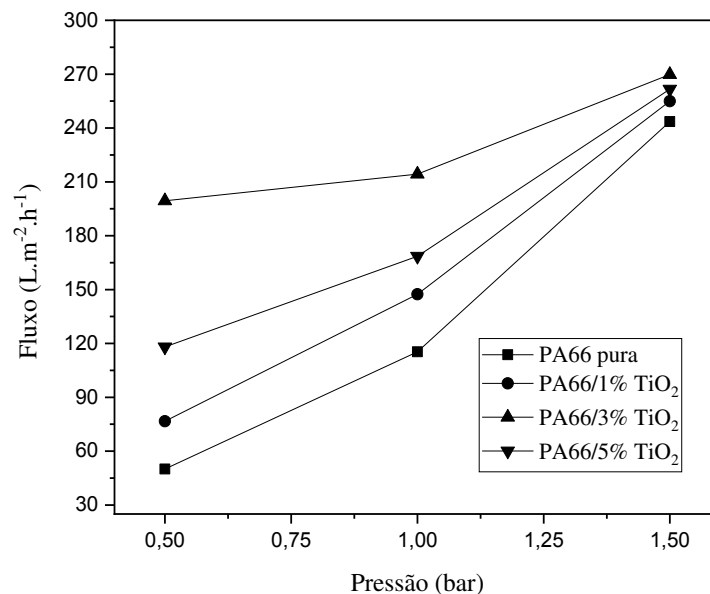
A Tabela 4 ilustra os fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar. A Figura 36 apresenta os fluxos permeados de água iniciais das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 em função das pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar, podendo também ser consultada a Tabela 4 para verificar de maneira precisa os seus respectivos valores numéricos.

De maneira geral, para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão. Portanto, a partir da Tabela 4 e por meio da Figura 36, foi visto que o aumento gradativo das pressões ocasionou um aumento no fluxo permeado em todas as membranas analisadas, o que já era esperado, pois este comportamento é normalmente observado em processos de microfiltração para pressões de até 2 bar, que foi o que ocorreu neste caso, pois os testes foram realizados nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

Tabela 4 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m ⁻² .h ⁻¹) (30 min)	Fluxos finais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (60 min)
PA66 pura	0,5	50,054	15,694	17,50
PA66/1% TiO ₂		76,65	34,634	33,056
PA66/3% TiO ₂		199,434	77,531	57,217
PA66/5% TiO ₂		118,096	71,496	55,835
PA66 pura	1,0	115,36	67,077	61,65
PA66/1% TiO ₂		147,424	74,143	68,003
PA66/3% TiO ₂		214,294	101,073	88,996
PA66/5% TiO ₂		168,541	100,394	86,526
PA66 pura	1,5	243,622	121,485	119,106
PA66/1% TiO ₂		254,963	144,596	137,114
PA66/3% TiO ₂		269,822	164,187	159,84
PA66/5% TiO ₂		261,610	150,983	145,248

Figura 36 – Fluxos permeado de água iniciais das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂ em função das pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.



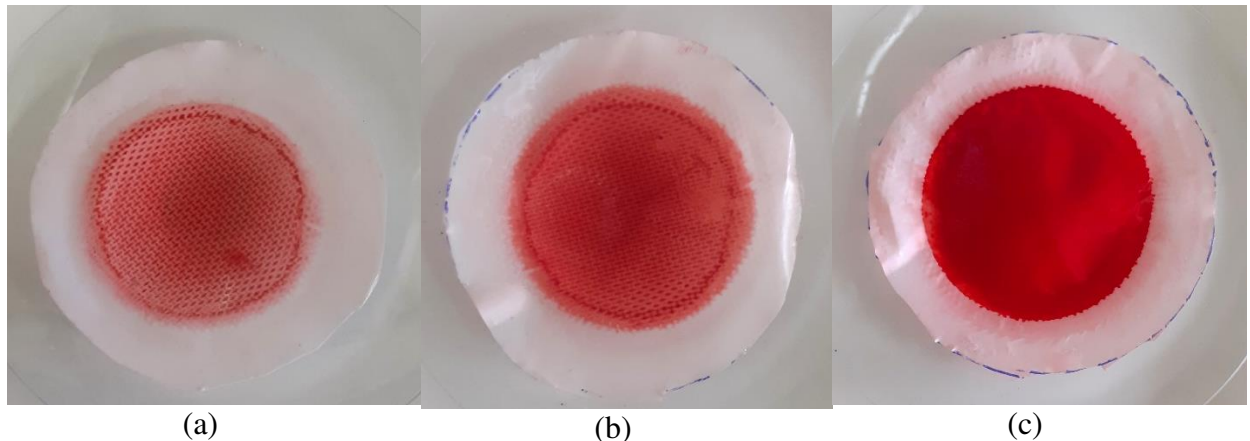
5.12 Fluxo Permeado com Efluente Contendo o Corante Red 09

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, de acordo com a Figura 37.

É possível notar, visualmente, que a intensidade de cor do material retido na superfície das membranas cresce quando a concentração de corante no efluente aumenta, padrão que se repete independente da composição de membrana utilizada. É possível ainda que tenha

ocorrido preenchimento gradativo dos poros das membranas pelas partículas de corante, não só a retenção destas partículas em suas superfícies que estiveram em contato com o efluente durante a separação por microfiltração.

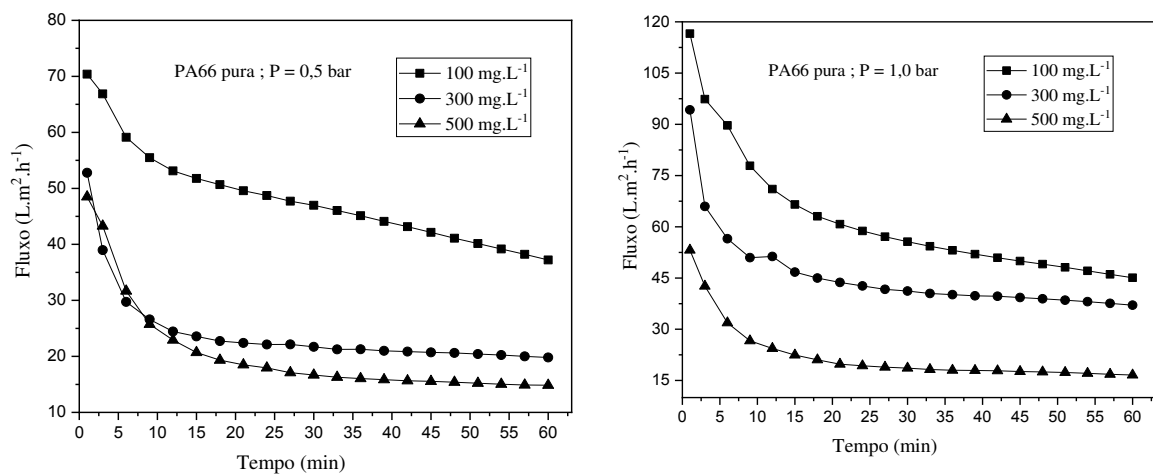
Figura 37 – Superfície das membranas PA66/3% TiO₂ após fluxo permeado na pressão de 1,5 bar com os efluentes contendo corante nas concentrações de (a) 100 mg.L⁻¹, (b) 300 mg.L⁻¹, e (c) 500 mg.L⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2021.

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com os efluentes contendo corante para as membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂, com adição do sal cloreto de amônio, nas pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar, em função do tempo.

Figura 38 – Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 pura nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.



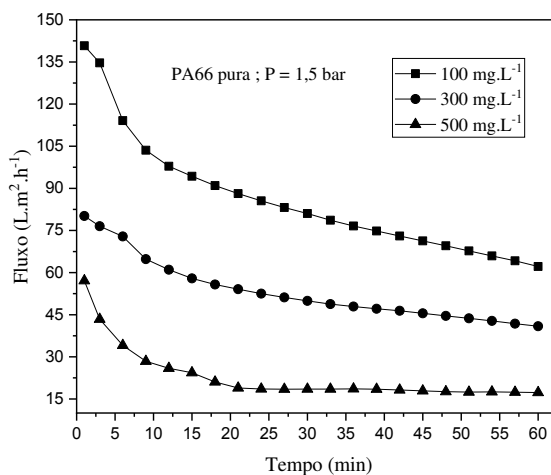


Figura 39 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/1% TiO₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L⁻¹ nas pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.

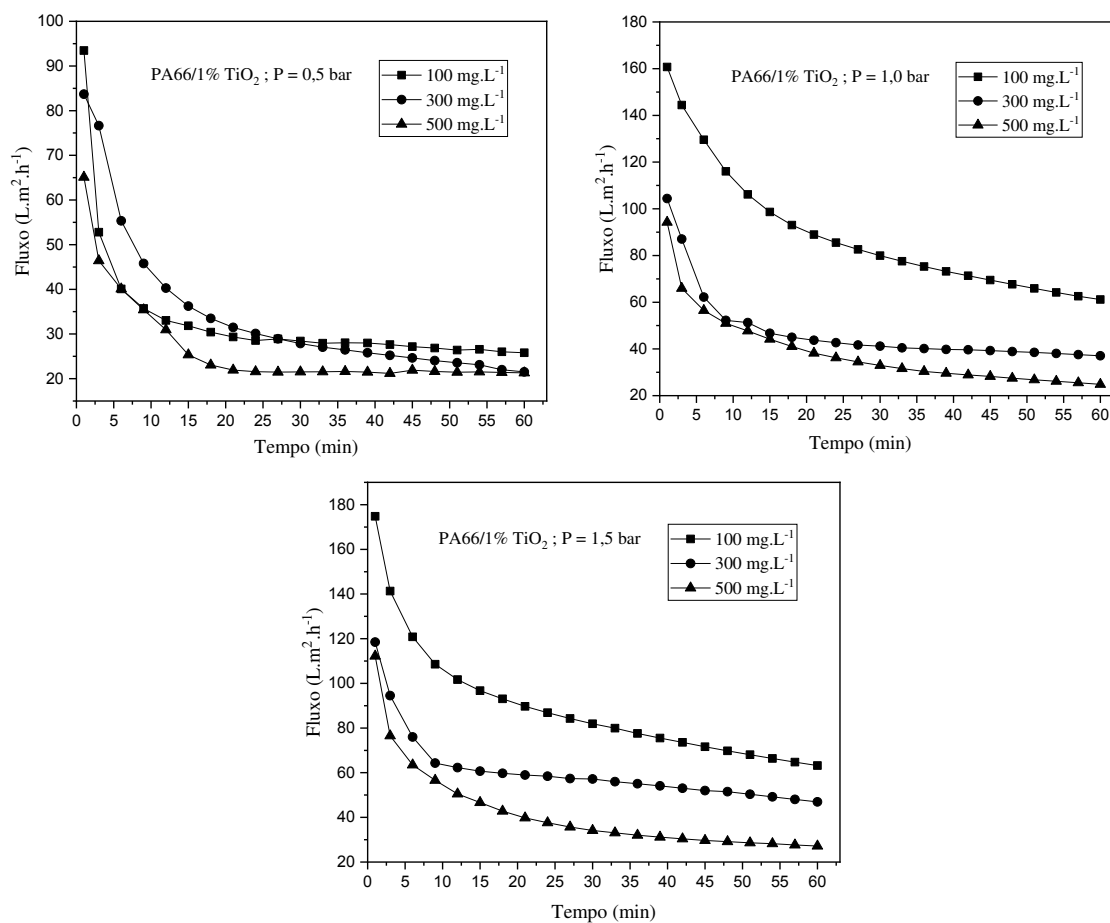


Figura 40 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/3% TiO₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.

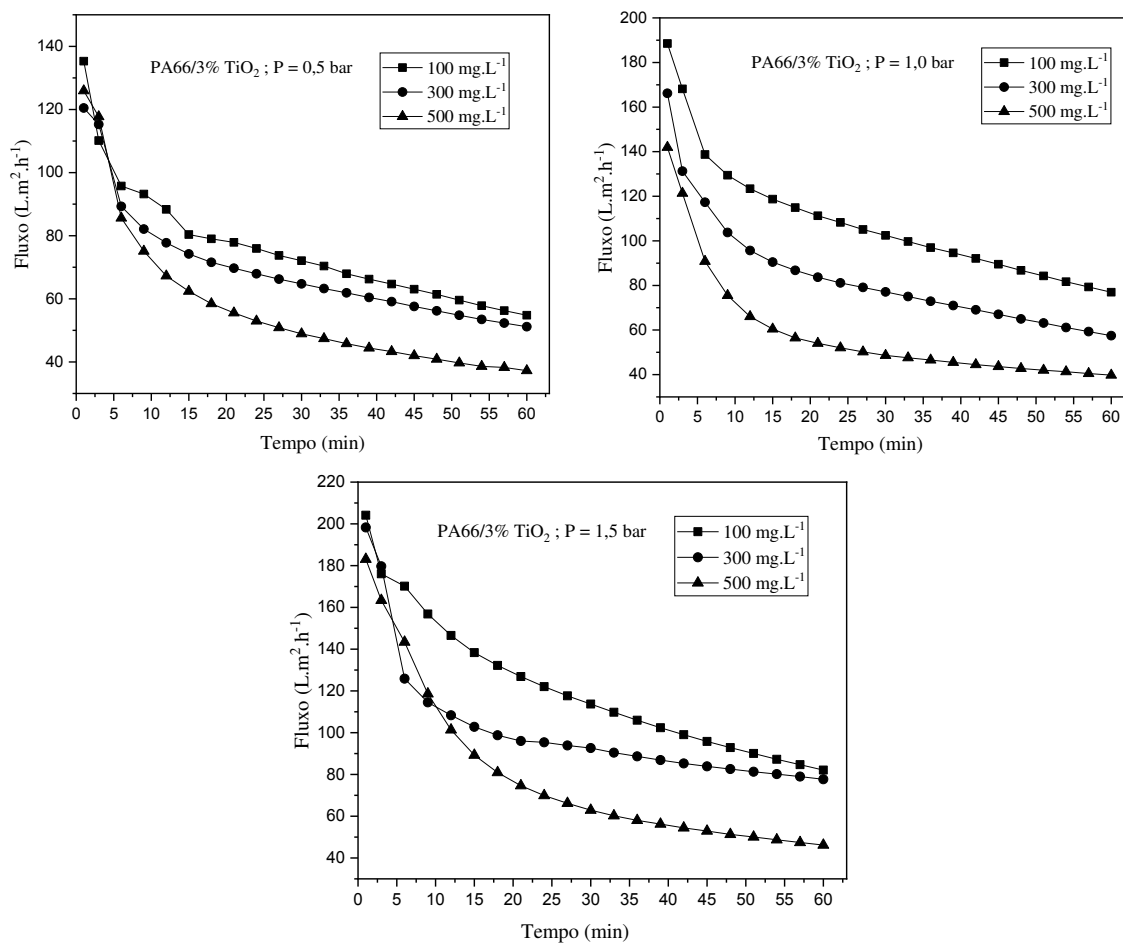
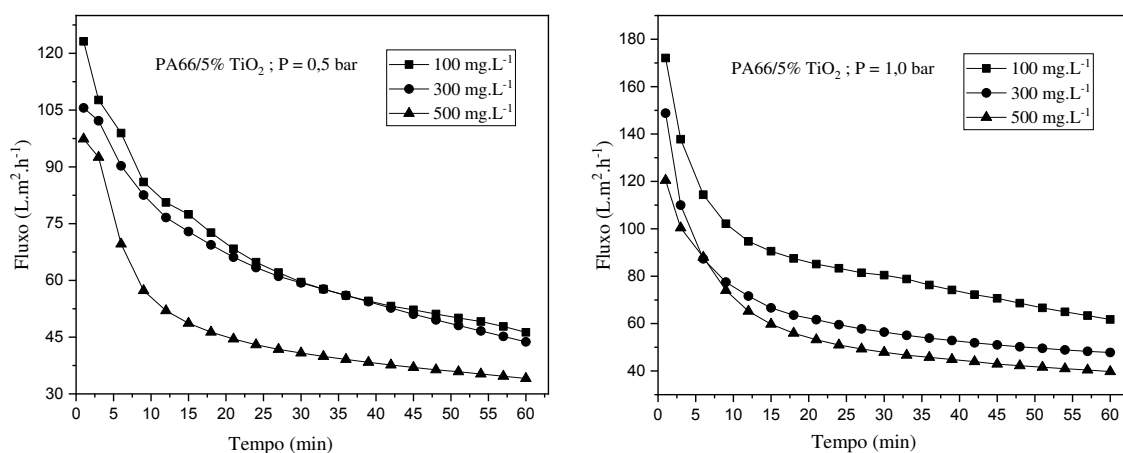
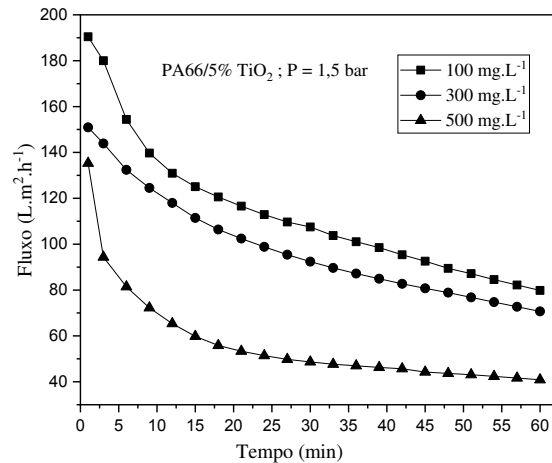


Figura 41 – Fluxo permeado dos efluentes contendo corante da membrana de PA66/5% TiO₂ nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L⁻¹ e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.





Em conformidade com o padrão encontrado nos ensaios de fluxo com água, das Figuras 38, 39, 40 e 41 observou-se durante os minutos iniciais (tempo 0–15 min) de atividade de todas as membranas uma queda da permeabilidade, de forma distinta para cada caso, indicando que os efeitos resultantes após serem submetidas a diferentes pressões são semelhantes aos efeitos encontrados para o fluxo com água, como polarização de concentração, compactação, inchamento, redução dos poros e principalmente o efeito *fouling* (incrustação), isto é, o preenchimento dos poros pelo material particulado presente no efluente (ELHADY *et al.*, 2020; SUN *et al.*; 2020; TETTEH *et al.*, 2021).

Para as membranas de PA66 pura, o fluxo se estabilizou a partir do intervalo de 30 min até o final do teste, exceto quando o efluente utilizado se encontrava na menor concentração de corante, 100 mg.L⁻¹, foi observada uma curva levemente decrescente até o final do ensaio, em todas as três pressões estudadas. O comportamento das curvas do fluxo dessa composição de membrana foi semelhante quando submetida ao teste nas concentrações de 300 e 500 mg.L⁻¹, nas pressões de 1,0 e 1,5 bar.

Constatou-se que a pressão de 0,5 bar as membranas de PA66 com 1% TiO₂ não foi suficiente para vencer os efeitos negativos decorrentes da incrustação e compactação no interior das membranas, pois sob as três concentrações, ocorreu a maior queda de fluxo entre o intervalo de 0-15 min.

Quando houve o aumento progressivo de pressão, os fluxos aumentaram progressivamente, especialmente na menor concentração de corante a 1,5 bar, em que os valores de fluxo inicial e final se mantiveram altos, em comparação com as demais concentrações.

As membranas de PA66 com 3% de TiO₂ assim como nos ensaios com água, tiveram os maiores fluxos, em todas as três pressões analisadas, principalmente na concentração de 100 mg.L⁻¹, apresentando maior valor absoluto de fluxo permeado na pressão de 1,5 bar.

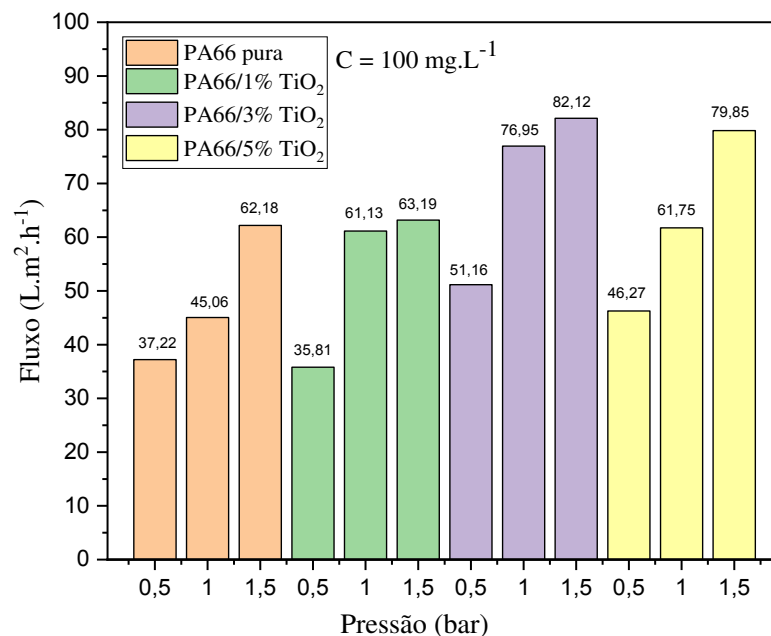
As membranas de PA66 com 5% de TiO_2 apresentaram fluxos intermediários entre as membranas PA66/1% TiO_2 e as membranas PA66/3% TiO_2 , comportamento esperado devido ao teste de fluxo anterior realizado apenas com água.

Kusworo *et al.* (2021) encontraram um fluxo de permeado de $80 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ após testarem a remoção de matéria orgânica, sais e amônia-nitrogênio por meio de membranas PES revestidas de PVA com adição de nanopartículas de TiO_2 , para a membrana de 1% de TiO_2 em peso.

Valores similares do fluxo final foram encontrados nas membranas PA66 a 3% e 5% de TiO_2 quando avaliados na concentração de corante mais baixa, sob a ação da maior pressão aplicada, indicando que esta pressão é suficiente para incrementar o volume de permeado produzido, mesmo em uma composição de membrana com permeabilidade inferior (MOATMED *et al.*, 2019).

As Figuras 42, 43 e 44 apresentam as curvas das medidas de fluxo realizadas com o efluente sintético para as membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 , em relação às concentrações de corante presentes no efluente.

Figura 42 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 100 mg.L^{-1} e pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.



Considerando as diferentes concentrações de efluente como variável de referência, de acordo com a disposição das Figuras 42, 43 e 44, para a concentração de 100 mg.L^{-1} de corante, o maior valor de fluxo foi encontrado após utilização a 1,5 bar da membrana de PA66

com 3% de TiO_2 , com $82,12 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ e o menor valor após ensaio com a membrana de PA66 com 3% de TiO_2 , a $0,5 \text{ bar}$ de pressão, com $35,81 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$.

Figura 43 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 300 mg.L^{-1} e pressões de $0,5$, $1,0$ e $1,5 \text{ bar}$.

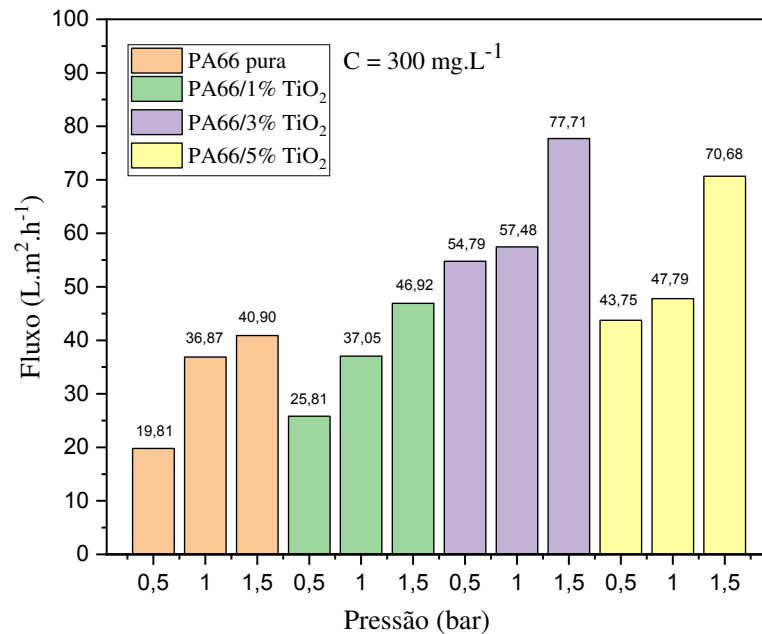
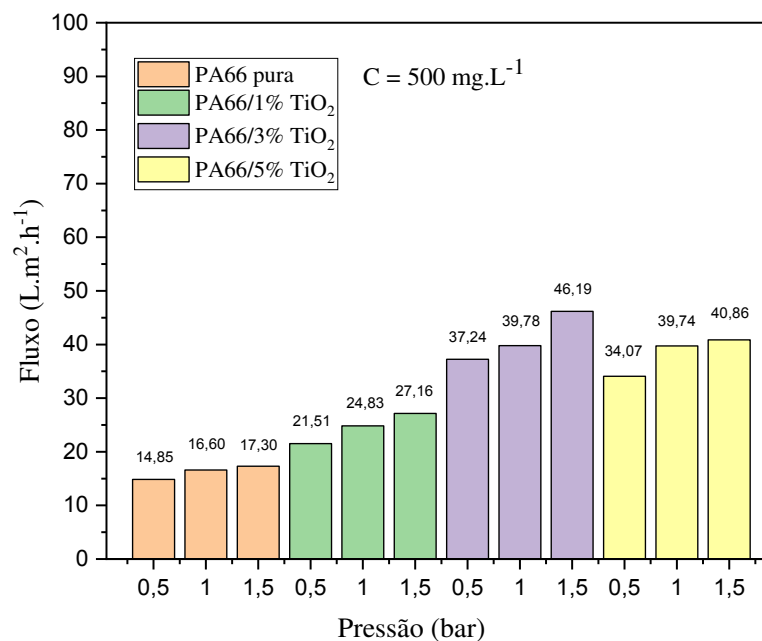


Figura 44 – Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura na concentração de 500 mg.L^{-1} e pressões de $0,5$, $1,0$ e $1,5 \text{ bar}$.



Para a concentração de 300 mg.L^{-1} de corante no efluente, a PA66/3% TiO_2 apresentou o maior fluxo a $1,5 \text{ bar}$ de operação, de $77,71 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ e o fluxo mais baixo foi

encontrado na membrana PA66 pura, após teste a 0,5 bar, de 19,81 L.m².h⁻¹. Similarmente, o ensaio de fluxo a concentração de 500 mg.L⁻¹ retornou o maior valor de fluxo a 1,5 bar para a membrana de PA66/3% de TiO₂, 46,19 L.m².h⁻¹. O menor valor de fluxo para essa concentração também foi encontrado após o teste inicial com a membrana PA66 pura, a 0,5 bar, de 14,85 L.m².h⁻¹.

Os menores fluxos de todas as membranas foram encontrados na concentração de 500 mg.L⁻¹, enquanto que de modo geral, os maiores valores de fluxo foram encontrados quando o teor de corante no efluente sintético foi baixo, na concentração de 100 mg.L⁻¹. Isso demonstra que o fluxo de permeado diminuiu à medida que a quantidade de corante aumentou no efluente utilizado no ensaio.

Assim sendo, observa-se que valores mais altos de concentração do corante *Red 09* reduzem a eficiência da produção volumétrica de permeado, associados à formação de incrustações e polarização de concentração (EBRAHIM, MOHAMMED e OLEIWI, 2018; KHOUNI *et al.*, 2020).

As maiores estabilidades de fluxo durante a separação por membrana foram observadas quando o sistema operou a 1,0 bar e 1,5 bar, que podem ser encontradas nas Tabelas 5, 6 e 7, além dos valores de fluxos iniciais e finais de todas as membranas produzidas em suas respectivas concentrações de efluentes testadas.

Tabela 5 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 100 mg.L⁻¹

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m ⁻² .h ⁻¹) (30 min)	Fluxos finais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (60 min)
PA66 pura	0,5	70,39	46,98	37,22
PA66/1% TiO ₂		99,37	45,80	35,81
PA66/3% TiO ₂		135,30	64,74	51,16
PA66/5% TiO ₂		123,18	59,54	46,27
PA66 pura	1,0	116,53	55,64	45,06
PA66/1% TiO ₂		160,72	79,93	61,13
PA66/3% TiO ₂		188,48	102,45	76,95
PA66/5% TiO ₂		172,06	80,45	61,75
PA66 pura	1,5	140,78	81,01	62,18
PA66/1% TiO ₂		174,79	81,92	63,19
PA66/3% TiO ₂		204,13	113,69	82,12
PA66/5% TiO ₂		190,44	107,51	79,85

Tabela 6 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 300 mg.L⁻¹

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m ⁻² .h ⁻¹) (30 min)	Fluxos finais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (60 min)
PA66 pura	0,5	52,79	21,72	19,81
PA66/1% TiO ₂		93,46	28,43	25,81
PA66/3% TiO ₂		120,44	72,07	54,79
PA66/5% TiO ₂		105,58	59,33	43,75
PA66 pura	1,0	54,35	39,47	36,87
PA66/1% TiO ₂		94,24	41,17	37,05
PA66/3% TiO ₂		166,19	77,07	57,48
PA66/5% TiO ₂		138,82	56,38	47,79
PA66 pura	1,5	80,16	49,92	40,90
PA66/1% TiO ₂		112,23	57,18	46,92
PA66/3% TiO ₂		198,26	92,63	77,71
PA66/5% TiO ₂		150,94	92,40	70,68

Tabela 7 – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de TiO₂ nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar a concentração 500 mg.L⁻¹

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m ⁻² .h ⁻¹) (30 min)	Fluxos finais (L.m ⁻² .h ⁻¹) (60 min)
PA66 pura	0,5	48,49	16,67	14,85
PA66/1% TiO ₂		83,68	27,87	21,51
PA66/3% TiO ₂		125,92	48,91	37,24
PA66/5% TiO ₂		97,37	40,80	34,07
PA66 pura	1,0	53,18	18,62	16,60
PA66/1% TiO ₂		104,41	32,97	24,83
PA66/3% TiO ₂		141,95	48,63	39,78
PA66/5% TiO ₂		120,44	47,90	39,74
PA66 pura	1,5	57,69	18,51	17,30
PA66/1% TiO ₂		118,49	34,15	27,16
PA66/3% TiO ₂		163,07	62,90	46,19
PA66/5% TiO ₂		135,30	48,66	40,86

5.13 Concentração do Corante Têxtil no Permeado

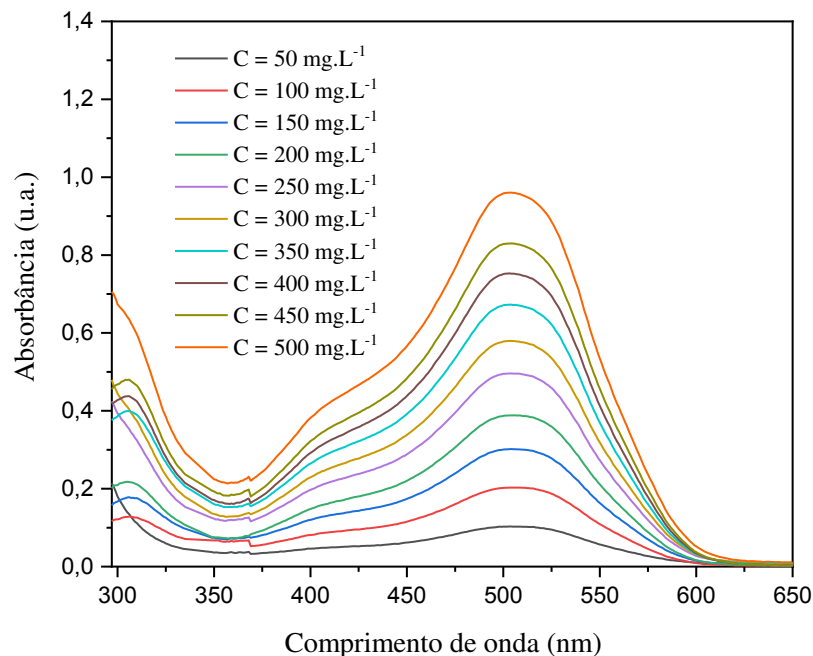
A concentração do corante e a estrutura de suas moléculas são parâmetros que se relacionam diretamente com a absorção molecular da energia eletromagnética transmitida pelo espectrofotômetro. Assim, a partir da concentração do corante diluído no efluente, é possível determinar o comprimento de onda do pigmento em uso, e verificar após tratamento

de retenção, o quanto resta de corante no efluente que recebeu o tratamento, e se este foi adequado (MADDAH *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2021).

Com a análise espectrofotométrica foi possível obter o pico de comprimento de onda do corante *Red 09*, pois a cada amostra de concentração do corante, uma curva de absorbância foi traçada. As curvas de absorbância revelam, conforme a Figura 45, que o pico de comprimento de onda está em 516 nm, ou seja, o comprimento de onda de maior absorção do corante.

A partir do valor de comprimento de onda 516 nm, traçou-se a curva de Calibração de absorbância do corante vermelho em todas as concentrações (50 mg.L⁻¹ a 500 mg.L⁻¹), resultando na Figura 46, em que foi possível obter a equação da reta ($y = 0,917x - 0,09$) com R² 0,993. Isso indica que os resultados de absorbância do corante em cada concentração seguem uma função bem ajustada e, portanto, são úteis para correlação com os dados de absorção de cada amostra de efluente utilizado no tratamento com as membranas produzidas.

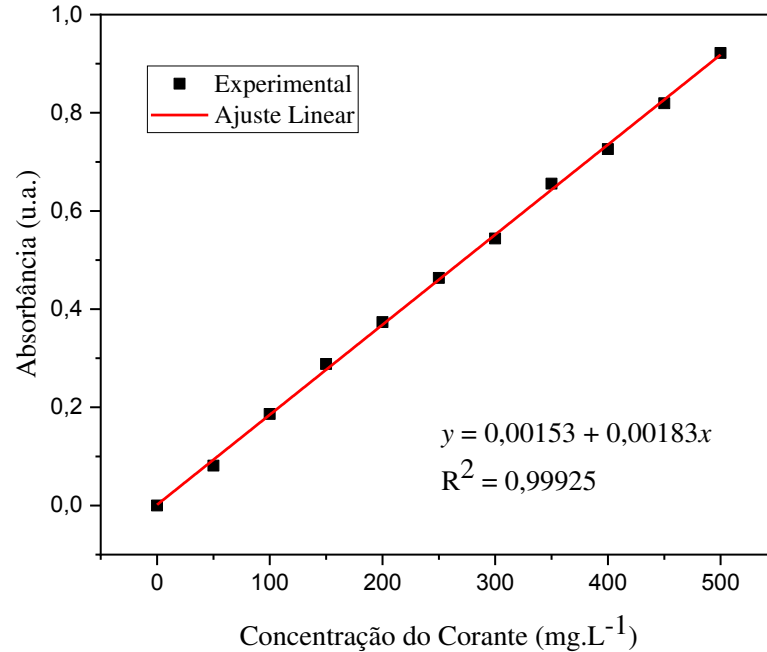
Figura 45 – Espectros de absorção do corante vermelho nas concentrações de 50 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 200 mg.L⁻¹, 250 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 350 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹, 450 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹.



A partir da equação da reta, foi possível determinar a concentração de corante restante no permeado após o tratamento (variável x), adaptando-a à Equação 12, por meio da correlação do comprimento de onda máximo do corante utilizado, 516 nm ao valor de leitura de absorbância do permeado (variável y) (KHORSHIDI *et al.*, 2018; ELHADY *et al.*, 2020).

$$\text{Concentração restante} = \frac{y+0,00183}{0,00153} \quad (12)$$

Figura 46 – Curva de calibração de absorvância do corante *Red 09*



Com a concentração do corante restante nos permeados, encontrou-se o rendimento (eficiência) das membranas em reter os efluentes em cada caso utilizando a Equação 12, ambos os parâmetros apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10, a seguir.

Tabela 8 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L⁻¹ e o rendimento correspondente.

Membranas	Pressões	Concentração (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	0,5	1,0687	98,93
	1	1,0905	98,91
	1,5	1,0905	98,91
PA66/1% TiO₂	0,5	1,0360	98,96
	1	1,1232	98,88
	1,5	1,0578	98,94
PA66/3% TiO₂	0,5	1,0469	98,95
	1	1,0469	98,95
	1,5	1,1668	98,83
PA66/5% TiO₂	0,5	1,0905	98,91
	1	1,1123	98,89
	1,5	1,1014	98,90

Tabela 9 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L⁻¹ e o rendimento correspondente.

Membranas	Pressões	Concentração (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	0,5	1,1450	99,62
	1	1,0687	99,65
	1,5	1,0796	99,64
PA66/1% TiO ₂	0,5	1,1014	99,63
	1	1,0905	99,64
	1,5	1,0687	99,64
PA66/3% TiO ₂	0,5	1,0796	99,64
	1	1,1014	99,63
	1,5	1,0905	99,64
PA66/5% TiO ₂	0,5	1,0578	99,65
	1	1,1123	99,63
	1,5	1,1450	99,62

Tabela 10 – Concentração do corante restante no permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L⁻¹ e o rendimento correspondente.

Membranas	Pressões	Concentração (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	0,5	1,1341	99,77
	1	1,1559	99,77
	1,5	1,1341	99,77
PA66/1% TiO ₂	0,5	1,0687	99,79
	1	1,1123	99,78
	1,5	1,1778	99,76
PA66/3% TiO ₂	0,5	1,1014	99,78
	1	1,1123	99,78
	1,5	1,0796	99,78
PA66/5% TiO ₂	0,5	1,2432	99,75
	1	1,1341	99,77
	1,5	1,0142	99,80

Observa-se através das Tabelas 8, 9 e 10 a alta redução na concentração de corante no permeado em todas as amostras de efluentes em todas as composições de membranas testadas. Para o efluente sintético com concentração de 100 mg.L⁻¹, todas as composições das membranas removeram entre 98,83% a 98,96% do corante presente no permeado.

A remoção de corante do permeado na concentração de 300 mg.L⁻¹ do efluente utilizado, foi de 99,62% a 99,65% e para o efluente com concentração de corante de 500 mg.L⁻¹, a remoção das membranas em todas as composições esteve entre 99,75% e 99,80%.

Assim, se tratando da remoção de poluentes, todas as membranas desenvolvidas apresentaram excelentes desempenhos, mesmo aquela contendo 5% de TiO₂ que apresentou indícios de menor permeabilidade por meio dos testes de caracterização morfológica que detectaram maior presença de aglomerados nessa composição.

As membranas híbridas produzidas com PA66 e TiO₂ demonstraram ter um desempenho de permeação aprimoradas. A estrutura porosa resultante das membranas planas produzidas trouxe uma eficiência elevada em remover o corante na superfície da membrana (AL-NAKIB, 2013; COVALIU-MIERLĂ *et al.*, 2022). A menor concentração de corante restante em termos de valor absoluto foi de 1,0142 mg.L⁻¹ encontrada após o ensaio de fluxo a 1,5 bar utilizando a membrana com 5% de TiO₂.

Embora não exista legislação nacional que disponha sobre os padrões de descarga de corante em águas residuais pós-tratamento, é possível considerar que um tratamento com membranas que possua uma eficiência de retenção de corantes superior a 90%, possa produzir um excelente permeado para ser reaproveitado em processos da indústria têxtil (HIDALGO *et al.*, 2020).

Altos valores de remoção de poluentes também foram encontrados por Al-Gamal, Falath e Saleh (2021), acima de 97% para sais e 100% para hidrocarbonetos, quando incorporaram TiO₂ e OG em soluções poliméricas para produzir membranas híbridas.

5.14 Parâmetros Físico-Químicos do Permeado

A legislação brasileira estabelece padrões e condições para o lançamento de efluentes industriais após terem recebido tratamento prévio e para a potabilidade da água através das resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e das Portarias regulamentadoras do Ministério da Saúde (MS) (PINTO *et al.*, 2016).

No entanto, não há resoluções específicas sobre a concentração de corantes aceitáveis em efluentes para disposição final em corpos hídricos, porém toda normativa legal disponível inclui substâncias orgânicas e inorgânicas, que podem ou não estarem presentes nos corantes têxteis. Além disso, certos parâmetros físico-químicos são aplicados para análise e avaliação a depender do uso do efluente pós-tratamento, se este será disposto em um corpo hídrico ou reutilizado em processos produtivos, no caso de efluentes provenientes da indústria, como é o caso dos efluentes têxteis ou se é possível à destinação para o consumo por seres vivos (ELHADY *et al.*, 2020).

Assim, se não há um uso específico para um permeado proveniente de tratamento terciário, as condições para determinar a sua qualidade podem ser baseadas de modo genérico na legislação. Dessa forma, parâmetros físicos ou químicos elencados nesses documentos podem ser utilizados para mensurar aspectos da qualidade da água para o efluente tratado (DE SOUZA *et al.*, 2009). Considerando a disponibilidade de equipamentos e materiais, realizou-se duas análises físicas nos permeados, Cor e Turbidez e uma análise química, pH e

os dados obtidos após as análises foram comparados com as normativas legais vistas no Quadro 1.

Quadro 1 – Padrões utilizados para a referência dos parâmetros Cor, Turbidez e pH.

Normativa	Finalidade	Cor	Turbidez	pH
Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021	Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrões de potabilidade pós-tratamento.	15 uH	0,1 uT em 99% das amostras	6,0-9,0
Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005	Estabelecimento de condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de acordo com sua classificação e enquadramento.	75 mg.Pt/L	40 UNT	6,0-9,0
Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.	Ausente	Ausente	5,0-9,0

Fonte: Autoria própria, 2022.

6.15.1 Cor

Conforme apresentado nas Tabelas 11, 12 e 13 todas as quatro composições de membranas apresentaram alto desempenho em relação à análise de Cor do efluente sintético, variando de 8,73 uH a 9,53 uH para a concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante do efluente em todos os permeados, de 8,73 uH a 9,53 uH para a concentração de 300 mg.L⁻¹ de corante do efluente, e de 7,63 uH a 9,27 uH para a concentração de 500 mg.L⁻¹ de corante do efluente.

Tabela 11 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	8,1	9,2	9,2	8,833	0,518545
	1	9,4	9,6	9,3	9,433	0,124722
	1,5	9,5	9,2	9,1	9,267	0,169967
PA66/1% TiO₂	0,5	9,2	9,9	9,5	9,533	0,286744
	1	9,8	8,9	9,3	9,333	0,368179
	1,5	8,1	9	9,1	8,733	0,449691
PA66/3% TiO₂	0,5	9,6	9,1	9,4	9,367	0,20548
	1	8,2	8,1	8,7	8,333	0,262467
	1,5	8,8	9,9	9,2	9,300	0,454606
PA66/5% TiO₂	0,5	8,4	9,4	9,3	9,033	0,449691
	1	9,8	9,2	9,3	9,433	0,262467
	1,5	9,1	9,6	9,3	9,333	0,20548
Análise do Efluente		54,4	60,7	63	59,367	3,635321

Tabela 12 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	9,8	10,1	9,9	9,933	0,124722
	1	8,9	9,3	9,5	9,233	0,249444
	1,5	8,8	9,4	9,5	9,233	0,309121
PA66/1% TiO₂	0,5	6,3	6,8	6,8	6,633	0,235702
	1	7,9	8,3	8,5	8,233	0,249444
	1,5	8,9	8,1	9,2	8,733	0,46428
PA66/3% TiO₂	0,5	8,4	8,1	9,3	8,600	0,509902
	1	7,9	8,3	8	8,067	0,169967
	1,5	8,6	8,5	8	8,367	0,262467
PA66/5% TiO₂	0,5	7,2	7,1	8	7,433	0,402768
	1	8,2	8,4	8,5	8,367	0,124722
	1,5	6,9	7,1	7,9	7,300	0,432049
Análise do Efluente		117	114	113	114,667	1,699673

Tabela 13 – Análise de Cor em uH para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L⁻¹

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	9	8,9	9,3	9,067	0,169967
	1	8,7	8,7	8,8	8,733	0,04714
	1,5	8,8	9,2	8,9	8,967	0,169967
PA66/1% TiO₂	0,5	9,3	9,5	9	9,267	0,20548
	1	9,1	9,4	9,2	9,233	0,124722
	1,5	9,3	8,7	8,9	8,967	0,249444
PA66/3% TiO₂	0,5	8,1	7,9	8,2	8,067	0,124722
	1	7,2	7,5	8,2	7,633	0,418994
	1,5	8	7,8	7,9	7,900	0,08165
PA66/5% TiO₂	0,5	7,9	8,3	8,5	8,233	0,249444
	1	8,5	9,1	9	8,867	0,262467
	1,5	8,8	8,4	8,3	8,500	0,216025
Análise do Efluente		323	321	321	321,667	0,942809

Todos os valores encontrados para a retenção de corante refletem na mensuração de cor das amostras. Sendo assim, uma alta retenção de corante após tratamento de microfiltração, acima de 98%, é capaz de purificar o permeado, tornando-o praticamente incolor. De acordo com o Quadro 1, todas as amostras dos permeados estão abaixo dos valores de referência para Cor. A adição de nanopartículas de TiO₂ nas membranas e as

pressões empregadas (0,5; 1,0 e 1,5 bar) não alteraram a retenção de corante e a coloração dos permeados (BRASIL, 2005; BRASIL, 2021; LOPES, PETRUS e RIELLA, 2005).

6.15.2 Turbidez

Enquanto que o parâmetro Cor se relaciona com os sólidos dissolvidos, a Turbidez mensura os sólidos suspensos, que influenciam na transparência de uma solução e na eficácia da purificação de água. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam os valores de Turbidez do permeado de todas as quatro composições de membranas após os ensaios de fluxo com o efluente sintético, ou seja, a concentração das partículas em suspensão provenientes do corante que não foram retidas pelo ensaio de microfiltração e estão presentes no permeado. (TOMAZONI *et al.*, 2005).

Tabela 14 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	0,28	0,28	0,21	0,26	0,032998
	1	0,24	0,25	0,31	0,27	0,030912
	1,5	0,27	0,23	0,26	0,25	0,016997
PA66/1% TiO ₂	0,5	0,27	0,27	0,28	0,27	0,004714
	1	0,24	0,23	0,25	0,24	0,008165
	1,5	0,21	0,25	0,22	0,23	0,016997
PA66/3% TiO ₂	0,5	0,24	0,26	0,29	0,26	0,020548
	1	0,21	0,23	0,24	0,23	0,012472
	1,5	0,22	0,28	0,25	0,25	0,024495
PA66/5% TiO ₂	0,5	0,25	0,24	0,21	0,23	0,016997
	1	0,29	0,28	0,25	0,27	0,016997
	1,5	0,21	0,25	0,29	0,25	0,03266
Análise do Efluente		<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	

O efluente sintético foi preparado com o corante sintético dissolvido na água, os seus valores de turbidez para as três concentrações analisadas, 100, 300, e 500 mg.L⁻¹ foi inferior a 0,1 NTU, valor mínimo apresentado pelo aparelho medidor de turbidez.

O permeado se encontra acima de 0,2 NTU, valores abaixo do recomendado para possível destinação em corpo hídrico, atendendo a este requisito (BRASIL, 2005) e acima do recomendado para consumo humano (BRASIL, 2021; HALIM *et al.*, 2019). A turbidez do permeado foi de 0,2 NTU, valor superior ao valor encontrado na alimentação de 0,1 NTU, provavelmente devido o carreamento de partículas que compõem as membranas como resíduo de cloreto de amônio, bem como o desprendimento de partículas sólidas da PA66 e do TiO₂.

Tabela 15 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L⁻¹

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	0,21	0,23	0,2	0,21	0,012472
	1	0,26	0,26	0,22	0,25	0,018856
	1,5	0,24	0,22	0,25	0,24	0,012472
PA66/1% TiO ₂	0,5	0,25	0,21	0,23	0,23	0,01633
	1	0,23	0,2	0,25	0,23	0,020548
	1,5	0,28	0,22	0,22	0,24	0,028284
PA66/3% TiO ₂	0,5	0,24	0,28	0,23	0,25	0,021602
	1	0,26	0,27	0,23	0,25	0,016997
	1,5	0,25	0,21	0,24	0,23	0,016997
PA66/5% TiO ₂	0,5	0,19	0,2	0,21	0,20	0,008165
	1	0,21	0,23	0,23	0,22	0,009428
	1,5	0,22	0,2	0,21	0,21	0,008165
Análise do Efluente		<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	

Tabela 16 – Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L⁻¹

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	0,25	0,23	0,22	0,23	0,012472
	1	0,21	0,2	0,24	0,22	0,016997
	1,5	0,22	0,21	0,19	0,21	0,012472
PA66/1% TiO ₂	0,5	0,21	0,23	0,25	0,23	0,01633
	1	0,26	0,25	0,23	0,25	0,012472
	1,5	0,26	0,24	0,28	0,26	0,01633
PA66/3% TiO ₂	0,5	0,22	0,23	0,19	0,21	0,016997
	1	0,18	0,2	0,22	0,20	0,01633
	1,5	0,22	0,24	0,24	0,23	0,009428
PA66/5% TiO ₂	0,5	0,25	0,26	0,25	0,25	0,004714
	1	0,24	0,25	0,27	0,25	0,012472
	1,5	0,22	0,23	0,25	0,23	0,012472
Análise do Efluente		<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	

6.15.3 pH

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

Tabela 17 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	8,19	8,21	8,19	8,20	0,009428
	1	8,18	8,16	8,2	8,18	0,01633
	1,5	8,13	8,15	8,14	8,14	0,008165
PA66/1% TiO ₂	0,5	8,21	8,18	8,2	8,20	0,012472
	1	8,16	8,16	8,17	8,16	0,004714
	1,5	8,17	8,15	8,18	8,17	0,012472
PA66/3% TiO ₂	0,5	8,06	8,12	8,1	8,09	0,024944
	1	8,07	8,06	8,08	8,07	0,008165
	1,5	8,21	8,22	8,18	8,20	0,016997
PA66/5% TiO ₂	0,5	8,08	8,06	8,07	8,07	0,008165
	1	8,17	8,15	8,16	8,16	0,008165
	1,5	8,06	8,07	8,05	8,06	0,008165
Análise do Efluente		9,83	9,58	9,66	9,69	0,104243

Tabela 18 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	8,2	8,21	8,19	8,20	0,008165
	1	8,24	8,25	8,2	8,23	0,021602
	1,5	8,22	8,21	8,23	8,22	0,008165
PA66/1% TiO ₂	0,5	8,11	8,13	8,15	8,13	0,01633
	1	8,05	8,07	8,08	8,07	0,012472
	1,5	8,13	8,11	8,12	8,12	0,008165
PA66/3% TiO ₂	0,5	8,21	8,21	8,22	8,21	0,004714
	1	8,13	8,19	8,18	8,17	0,026247
	1,5	8,23	8,18	8,2	8,20	0,020548
PA66/5% TiO ₂	0,5	8,16	8,12	8,15	8,14	0,016997
	1	8,24	8,22	8,21	8,22	0,012472
	1,5	8,25	8,21	8,23	8,23	0,01633
Análise do Efluente		9,86	9,41	9,66	9,64	0,184089

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).

Tabela 19 – Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	DP
PA66 pura	0,5	8,19	8,2	8,18	8,19	0,008165
	1	8,23	8,22	8,21	8,22	0,008165
	1,5	8,23	8,24	8,22	8,23	0,008165
PA66/1% TiO ₂	0,5	8,19	8,23	8,21	8,21	0,01633
	1	8,11	8,14	8,15	8,13	0,016997
	1,5	8,08	8,05	8,12	8,08	0,028674
PA66/3% TiO ₂	0,5	8,16	8,17	8,15	8,16	0,008165
	1	8,17	8,19	8,16	8,17	0,012472
	1,5	8,24	8,21	8,2	8,22	0,016997
PA66/5% TiO ₂	0,5	8	8,05	8,08	8,04	0,032998
	1	8,06	8,07	8,1	8,08	0,016997
	1,5	8,13	8,14	8,11	8,13	0,012472
Análise do Efluente		8,62	8,67	8,57	8,62	0,040825

De acordo com o apresentado nas Tabelas 17, 18 e 19, todos os permeados referentes às quatro composições de membranas permeado pertencem à categoria de pH básico (pH > 7) e apresentaram uma redução do pH em relação à análise realizada nos três efluentes sintéticos. O pH variou no conjunto de permeados proveniente do ensaio de fluxo para a concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante na faixa de 8,06 a 8,20. Para o conjunto proveniente do efluente com a concentração de 300 mg.L⁻¹, o pH apresentou variação de 8,07 a 8,23 e para a concentração de 500 mg.L⁻¹ de corante do efluente, o conjunto de permeados dessa categoria variou de 8,04 a 8,23. A variação do pH do efluente para o permeado não afetou a retenção de corante das membranas durante o ensaio de fluxo (YU *et al.*, 2010).

De acordo com o Quadro 1, foi visualizado que todas as amostras de permeado encontram-se em uma faixa adequada de pH, abaixo do valor aceitável de 9,0. Os valores de pH do efluente encontrados na alimentação foram de 9,69 para a concentração de 100 mg.L⁻¹, de 9,64 para a concentração de 300 mg.L⁻¹ e de 8,62 para a concentração de 500 mg.L⁻¹. De maneira geral, estes valores de pH encontrados na alimentação foram superiores a todos os valores presentes nos permeados, independente da composição das membranas e da pressão utilizada, indicando uma diminuição na quantidade de corante e material dissolvido presente no efluente e que provavelmente ficaram retidos na superfície de topo das membranas.

6. CONCLUSÕES

Foi possível obter com sucesso membranas de PA66 pura e híbridas a partir do resíduo de fios de PA66 proveniente da indústria automobilística. As membranas produzidas a partir da reutilização da poliamida apresentaram mais de 98% de eficiência em remover o corante têxtil utilizado, chegando até a 99,80% de rendimento.

As viscosidades das soluções híbridas aumentaram com o teor de TiO_2 , que por possuir uma alta superfície disponível para a adsorção nas cadeias da PA66, promoveu a formação de uma suspensão mecanicamente estável em uma baixa taxa de cisalhamento.

As membranas de PA66 pura e híbridas possuem superfícies cuja rugosidade e número de poros aumenta com o teor adicionado de TiO_2 , características observadas pelas imagens de MFA e MEV, confirmadas pelos parâmetros de rugosidade R_a , R_z e R_{zj} .

As membranas com adição de TiO_2 apresentaram menores valores de ângulos de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, correspondendo a uma maior hidrofiliabilidade, devido a característica de absorção de água da carga inorgânica (as membranas híbridas apresentaram maiores valores de absorção de água e de porosidade) aliada a propriedade intrínseca hidrofílica do polímero.

Os ensaios de fluxo realizados com água e efluente através das membranas apresentaram inicialmente uma queda de produção de permeado, seguidos de uma estabilização após 30 min por causa de fatores resultantes da adição da pressão e a presença de material particulado no soluto, tais como compactação, inchamento e incrustação nas membranas (para fluxo realizado com efluente). O aumento gradativo nas pressões e a carga inorgânica presente nas membranas ocasionou um aumento no fluxo permeado, o que normalmente é observado em processos de microfiltração para pressões mais baixas de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

Quando as membranas foram submetidas a diferentes concentrações de corante (100, 300 e 500 mg.L^{-1}), a membrana de PA66/3% TiO_2 se destacou com os melhores fluxos obtidos na pressão de 1,5 bar. De modo geral, todas as composições de membranas produziram um maior volume de permeado quando a concentração de corante foi de 100 mg.L^{-1} .

Os permeados produzidos atenderam aos padrões de qualidade da água para os parâmetros de Cor, Turbidez e pH. Portanto, ficou constatado que as membranas híbridas obtidas apresentaram potencial para serem utilizadas no tratamento de águas residuais contendo corantes têxteis.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; RAHMAN, M. A.; DZARFAN O. M. H.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F. Membranes and Membrane Processes: Fundamentals. **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 45-70.
- AKAKURU, O. U.; IQBAL, Z. M.; WU, A. TiO₂ Nanoparticles: Properties and Applications. In: WO, A.; REN, W. **TiO₂ Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2020. p. 1-66.
- AL-AMIN, M.; DEY, S. C.; RASHID, T. U.; ASHADUZZAMAN, M.; SHAMSUDDIN, S. M. Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**, v. 2, n. 3, 14-21, 2016.
- AL-GAMAL, A. Q.; FALATH, W. S.; SALEH, T. A. Enhanced efficiency of polyamide membranes by incorporating TiO₂-Graphene oxide for water purification. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323: 114922, 2021.
- AL-NAKIB, H. M. N. Reverse osmosis polyamide membrane for the removal of blue and yellow dye from waste water. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 14, n. 2, p. 49-55, 2013.
- ÁLVAREZ-QUINTANA, S.; CARMONA, F. J.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Water viscosity in confined nanoporous media and flow through nanofiltration membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 303: 110289, 2020.
- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010, 200 p.
- ANADÃO, P.; SATO, L. F.; MONTES, R. R.; DE SANTIS, H. S. Polysulphone/montmorillonite nanocomposite membranes: Effect of clay addition and polysulphone molecular weight on the membrane properties. **Journal of Membrane Science**, v. 455, p. 187-199, 2014.
- AQUINO, A. As Diferenças entre nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano X, ed. 53, 2011.
- ARAÚJO, B. A.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, K. S.; LIMA, G. G. C.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Wastewater treatment containing organic solvent from the production of hybrid membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 248, p. 79-93, 2022.
- ARAÚJO, B. A.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, S. L.; FERREIRA, R. S. B.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Membranes of polysulfone and hybrid applied in dye separation. **Desalination and Water Treatment**, v. 230, p. 298-309, 2021.
- ARRIBAS, P.; KHAYET, M.; GARCÍA-PAYO, M. C.; GIL, L. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications**. 1ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 239-286.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MOUSAVI, S. A.; HEYDARI, H.; MOUSAVI, D. V. Improvement of performance and fouling resistance of polyamide reverse osmosis membranes using acrylamide and TiO₂ nanoparticles under UV irradiation for water desalination. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137: 48461, 2020.

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

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.; HOSSEINI, S. Preparation and characterization of PES-blend-sulfonated PVC nanofiltration membranes: Investigation of polymers blendratio. **Arab. J. Sci. Eng.**, v. 7, n. 41, p. 2545-2552, 2016.

BAI, Y.; MORA-SERÓ, I.; DE ANGELIS, F.; BISQUERT, J.; WANG, P. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10095-10130, 2014.

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

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

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004, 545 p.

BARBOSA, E. S.; SOUSA, V. C. B.; AGUILA, V. M. D. Construção de um aparato de baixo custo para medir ângulo de contato. **Estação Científica**, v. 9, n. 1, p. 63-74, 2019.

BEGUM, S. A.; RANE, A. V.; KANNY, K. Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry. In: AJITHA, A. R.; THOMAS, S. (Ed.) **Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization and Properties**, 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 563-593.

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.

BERGANTINI, A.; PILLING, S.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; ANDRADE, D. P. P. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 437, n. 3, p. 2720-2727, 2013.

BIRON, M. Recycling Plastics: Advantages and Limitations of Use. In: BIRON, M. (Ed.) **A Practical Guide to Plastics Sustainability: Concept, Solutions, and Implementation**. Norwich: William Andrew Publishing, 2020, p. 411-467.

BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, 2005. Disponível em:
http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450.
 Acesso em: 12/03/2022.

BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011, 2011. Disponível em:
http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627.
 Acesso em: 12/03/2022.

BRASIL, **Ministério da Saúde**. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, 2021. Disponível em:
<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>
 Acesso em: 12/03/2022.

BUIOCHI, F.; HIGUTI, R. T.; FURUKAWA, C. M.; SILVA, E. C. N.; ADAMOWSKI, J. C. Medição de viscosidade de líquidos pelo método de múltiplas reflexões acústicas com conversão de modo. **Sba Controle & Automação**, v. 14, n. 3, p. 278-284, 2003.

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

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

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 3. ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 2017, 520 p.

CHATWAL, G. R. **Synthetic Dyes**. Mumbai: Himalaya Publishing House, 2009, 331 p. **CHEMICALBOOK. Pigment Red 9**. Disponível em:
https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4902715_EN.htm.
 Acesso em: 20/05/2021.

CHEN, X.; HU, Y.; XIE, Z.; WANG, H. Materials and Design of Photocatalytic Membranes. In: BASILE, A.; MOZIA, S.; MOLINARI, R. (Ed.) **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 71-96.

CHEVAL, N.; GINDY, N.; FLOWKES, C.; FAHMI, A. Polyamide 66 microspheres metallised with in situ synthesised gold nanoparticles for a catalytic application. *Nanoscale research letters*. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n 1, p-182-190, 2012.

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.

CORDIER, C.; STAVRAKAKIS, C.; MORGA, B.; DEGRÉMONT, L.; VOULGARIS, A.; BACCHI, A.; SAUVADE, P.; COELHO F.; MOULIN, P. Removal of pathogens by ultrafiltration from sea water. **Environment International**, v. 142: 105809, 2020.

COVALIU-MIERLĂ, C. I.; MATEI, E.; STOIAN, O.; COVALIU, L.; CONSTANDACHE, A.; IOVU, H.; PARASCHIV, G. TiO₂-Based Nanofibrous Membranes for Environmental Protection, **Membranes**, v. 12: 236, 2022.

DAVID, P. S.; KARUNANITHI, A.; FATHIMA, N. N. Improved filtration for dye removal using keratin-polyamide blend nanofibrous membranes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 45629-45638, 2020.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE SOUZA, A. A. U.; PETRUS, J. C. C.; SANTOS, F. P.; BRANDÃO, H. L.; SOUZA, S. M. A. G. U.; JULIANO, L. N. Color reduction in textile effluents by membranes. **Latin American applied research**, v. 39, n. 1, p. 47-52, 2009.

DEOPURA, B. L. Polyamide fibers. *In*: DEOPURA, B.L.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M.; GUPTA, B. (Ed.). **Polyesters and Polyamides**. Sawston: Woodhead Publishing, 2008. p. 41-61.

DEOWAN, S. A.; BOUHADJAR, S. I.; HOINKIS, J. Membrane bioreactors for water treatment. *In*: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Ed.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications** (Woodhead Publishing Series in Energy), 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 155-184.

DERAKHSHAN, Z.; GHANEIAN, M. T.; MAHVI, A. H.; CONTI, G. O.; FARAMARZIAN, M.; DEHGhani, M.; FERRANTE, M. A new recycling technique for the waste tires reuse. **Environmental Research**, v. 158, p. 462-469, 2017.

DINARI, M.; HAGHIGHI, A. Surface modification of TiO₂ nanoparticle by three dimensional silane coupling agent and preparation of polyamide/modified-TiO₂ nanocomposites for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 110, p. 24-34, 2017.

DOBROTĂ, D.; DOBROTĂ G.; DOBRESCUC, T. Improvement of waste tyre recycling technology based on a new tyre markings. **Journal of Cleaner Production**, v 260: 121141, 2020.

DUARTE, J.; SANTOS, V.; ZENI, M. Comportamento viscosimétrico da poliamida 66 comercial em ácido fórmico y ácido clorídrico. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 6, p. 293-303, 2016.

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

EBRAHIM, S. E.; MOHAMMED, T. J.; OLEIWI, H. Removal of acid blue dye from industrial wastewater by using reverse osmosis technology. **Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences**, v. 25, n. 3, p. 29-40, 2018.

ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York: Springer, 2009. 332 p.

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

ESPINOSA-JIMÉNEZ, M.; PADILLA-WEIGAND, R.; ONTIVEROS-ORTEGA A.; PEREA-CARPIO, R.; RAMOS-TEJADA M. M.; CHIBOWSKI, E. Investigation of the Polyamide 6,6 dyeing process with Acid Blue 45 dye. Part I. Thermodynamics of Acid Blue 45 adsorption. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16, n. 3, p. 285-301, 2002.

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.

FERREIRA, R. S. B.; PEREIRA, C. H. Ó; SANTOS FILHO, E. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Coagulation Bath in The Production of Membranes of Nanocomposites Polyamide 6/Clay. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 117-125, 2017.

FERREIRA, R. S. B.; SALVIANO, A. F.; OLIVEIRA, S. S. L.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Treatment of effluents from the textile industry through polyethersulfone membranes. **Water**, v. 11, n. 12, p. 1-11, 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.

GARCIA-SEGURA, S.; DOSTA, S.; GUILMANY, J. M.; BRILLAS, B. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 142-150, 2013.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. H. J.; JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 4. ed. New York: Springer, 2017. 550 p.

GRIFFITHS, J. **The Chemistry and Application of Dyes**. 1. ed. New York: Springer, 1990, 414 p.

GRIMES, C. A.; MOR. G. K. **TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications**. 1. ed. New York: Springer, 2009, 358 p.

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

GUPTA, V. K.; ALI I.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. **RSC Advances**, v. 2, p. 6380-6388, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006, 180 p.

HE, Q.; HU, Y.; LI, X.; LIU, M.; YU, S.; GAO, C. Pore size regulation of polyamide composite membrane via a sol-gel process confined within the selective layer. **Journal of Membrane Science**, v. 655: 120581, 2022.

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

HOPCROFT, F. J. **Wastewater treatment concepts and practices**. New York: Momentum Press, 2015, 212 p.

HSIEH, H. P. **Inorganic membranes for separation and reaction**. New York: Elsevier, 1996, 584 p. (Membrane Science and Technology Series, v. 3).

HUSSAIN, A.; AL-YAARI, M. Development of Polymeric Membranes for Oil/Water Separation. **Membranes**, v. 11, n. 1: 42, 2021.

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

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, p. 175-187, 2019.

JANSEN, J. C.; MACCHIONE, M.; OLIVIERO, C.; MENDICHI, R.; RANIERI, G.; DRIOLI, E. Rheological evaluation of the influence of polymer concentration and molar mass distribution on the formation and performance of asymmetric gas separation membranes prepared by dry phase inversion. **Polymer**. v. 26, n. 25, p. 11366–11379, 2005.

JAWAD, A. J. **AFM Handbook; Theoretical Principles and Experimental Parameters**. Rīgā: Scholars' Press, 2020. 76 p.

JIANG, X.; MANAWAN, M.; FENG, T.; QIAN, R.; ZHAO, T.; ZHOU, G.; KONG, F.; WANG, Q.; DAI, S.; PAN, J. H. Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? **Catalysis Today**, v. 300, p. 12–17, 2018.

JUDD, S. **The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment**. New York: Elsevier, 2010, 536 p.

JUNIOR, W. B. B. **Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis**. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

KALLEM, P.; PANDEY, R. P.; HEGAB, H. M.; GAUR, R.; HASAB, S. W.; BANAT, F. High-performance thin-film composite forward osmosis membranes with hydrophilic PDA@TiO₂ nanocomposite substrate for the treatment of oily wastewater under PRO mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3: 107454, 2022.

KATO, N.; GONZALES, R. R.; NISHITANI, A.; NEGI, Y.; ONO, T.; MATSUYAMA, H. Single-step preparation of nanocomposite polyamide 6 hollow fiber membrane with integrally skinned asymmetric structure for organic solvent nanofiltration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 620: 126538, 2021.

KEDCHAIKULRAT P.; VANKELECOM I. F. J.; FAUNGNAWAKIJ K.; KLAYSOM C. Effects of colloidal TiO₂ additives on the interfacial polymerization of thin film nanocomposite membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 601: 125046, 2020.

KHATIB, S. J.; OYAMA, S. T. Review of silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition. **Membrane Science and Technology**, v. 14, p. 25-60, 2011.

KHORSHIDI, B.; BISWAS, I.; GHOSH, T.; THUNDAT, T.; SADRZADEH, M. Robust fabrication of thin film polyamide-TiO₂ nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity. **Scientific Reports**, v. 8: 784, 2018.

KHORSHIDI, B.; THUNDAT, T.; FLECK, B. A.; SADRZADEH, M. Thin film composite polyamide membranes: parametric study on the influence of synthesis conditions. **RSC Adv.**, v. 5, p. 54985-54997, 2015.

KHOUNI, I.; LOUHICHI, G.; GHRABI, A.; MOULIN, P. Efficiency of a coagulation/flocculation–membrane filtration hybrid process for the treatment of vegetable oil refinery wastewater for safe reuse and recovery. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 135, p. 323–341, 2020.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. 1. ed. Leipzig: Springer, 2008. 197 p.

KIM, S. H.; KWAK, S.; SOHN, B.; PARK, T. H. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. **Journal of Membrane Science**, v. 211, p. 157-165, 2003.

KUCERA, J. Membrane materials and module development, historical perspective. *In*: HOEK, E. V.; TARABARA, V. V. (Ed.) **Encyclopedia of membrane science and technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. p. 1-52.

KUSWORO, T. D.; KUMORO, A. C.; UTOMO, D. P.; KUSUMAH, F. M.; PRATIWI, M. D. Performance of the Crosslinked PVA Coated PES-TiO₂ Nano Hybrid Membrane for the Treatment of Pretreated Natural Rubber Wastewater Involving Sequential Adsorption – Ozonation Processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2: 104855, 2021.

- LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77-95, 2013.
- LANDI, D.; VITALI, S.; GERMANI, M. Environmental Analysis of Different end of life scenarios of tires textile fibers. **Procedia CIRP**, v. 48, p. 508-513, 2016.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2-3, p. 175-184, 2001.
- LEE, A.; DARLING, S. B. Membrane materials for water purification: design, development, and application. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 1, p. 17-42, 2016.
- LEE, H. S.; IM S. J.; KIM, J. H.; KIM, H. J.; KIM, J. P.; MIN B. R. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 219, p. 48-56, 2008.
- LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOSA, R.; ITO E. N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 271-277, 2009.
- LEÓN, A.; REUQUEN, P.; GARÍN, C.; SEGURA, R.; VARGAS, P.; ZAPATA, P.; ORIHUELA, P. FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. **Applied Sciences**, v. 7, n. 1, 49-58, 2017.
- LI Y.; CAO Y.; WANG M.; XU Z.; ZHANG H.; LIU X.; LI Z. Novel high-flux polyamide/TiO₂ composite nanofiltration membranes on ceramic hollow fibre substrates. **Journal of Membrane Science**, v. 565, p. 322-330, 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, Q.; MA, H.; HU, Y.; GUO, Y.; ZHU, L.; ZENG, Z.; WANG, G. Polyamide thin-film composite membrane on polyethylene porous membrane: Fabrication, characterization and application in water treatment. **Materials Letters**, v. 287: 129270, 2021.
- LI, W.; XING, W.; XU, N. Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. **Desalination**, v. 192, p. 340-345, 2006.
- LI, Y.; ZHANG, S.; YU, Q.; YIN, W. The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 9254-9258, 2007.
- LIDERFELT, J.; ROYCE, J. Filtration Principles. In: JAGSCHIES, G.; LINDSKOG, E.; ŁAÇKI, K.; GALLIHER, P. (Ed.). **Biopharmaceutical Processing: Development, Design, and Implementation of Manufacturing Processes**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 279-293.

- LILANE, A.; SAIFAOU, D.; HARISS, S.; JENKAL, H.; CHOUIEKH, M. Modeling and simulation of the perform reverse osmosis membrane. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, n. 1, p. 114-118, 2020.
- LIN, D. CHANG, C.; LEE, C.; CHENG, L. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 2, 356-367, 2006.
- LIU, D.; ZHU, Z.; ZHAO, Y.; CHEN, Y.; TAN, Y.; ZHANG, Y. Low pressure modified polyamide 6 membrane for effective fractionation of dyes and NaCl. **Science of The Total Environment**, v. 695: 133908, 2019.
- 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.
- LOPES, C. N.; PETRUS, J. C. C.; RIELLA, H. G. Color and COD retention by nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 172, p. 77-83, 2005.
- MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; RAJABI, H. Advances in polymeric membranes for water treatment. *In*: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Ed.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications** (Woodhead Publishing Series in Energy), 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 3-42.
- MADDAH, H. A.; ALZHRANI, A. S.; ALMALKI, A. M.; BASSYOUNI, M.; ABDEL-AZIZ, M. H.; ZOROMBA, M.; SHIHON, M. A. Determination of the treatment efficiency of different comercial membrane modules for the treatment of groundwater. **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 8, p. 2006-2012, 2017.
- MALEKI, A.; HAMESADEGHI, U.; DARAEI, H.; HAYATI, B.; NAJAFI, F.; MCKAY, G.; REZAEI, R. Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 826-835, 2017.
- MARANGWANDA, G. T.; MADYIRA, D. M.; NDUNGU, P. G.; CHIHOBO, C. H. Combustion characterisation of bituminous coal and pinus sawdust blends by use of thermo-gravimetric analysis. **Energies**, v. 14, n. 22: 7547, 2021.
- MASHKOOR, F.; NASAR, A.; INAMUDDIN, I.; ASIRI, A.M. Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1: 8314, 2018.
- MASSEY, B. S.; WARD-SMITH, A. J. **Mechanics of fluids**. 8 ed. Abingdon: Taylor & Francis, 2006. p. 744.
- MATSUURA, T. **Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1993, 480 p.

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, 2019. p. 187-227.

MEDEIROS, K. M., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P. Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 308-316, 2017.

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

MEHTA, R. Interactions, Imaging and Spectra in SEM. In: KAZMIRUK, V. **Scanning Electron Microscopy**. Rijeka: Intech, 2012. p. 17-30.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL I. 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, n. 1, p. 78-87, 2008.

MISHRA, G.; MUKHOPADHYAY, M. Enhanced antifouling performance of halloysite nanotubes (HNTs) blended poly(vinyl chloride) (PVC/HNTs) ultrafiltration membranes: For water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 63, p. 366-379, 2018.

MOATMED, S. M.; KHEDR, M. H.; EL-DEK, S.; KIM, H. Y.; EL-DEEN, A. G. Highly efficient and reusable superhydrophobic/superoleophilic polystyrene@ Fe₃O₄ nanofiber membrane for high-performance oil/water separation., **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7: 103508, 2019.

MOBARAKABAD, P.; MOGHADASSI, A. R.; HOSSEINI, S. M. Fabrication and characterization of poly(phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination. **Desalination**, v. 365, p. 227-233, 2015.

MOLINARI, R.; ARGURIO, P.; PALMISANO, L. Photocatalytic membrane reactors for water treatment. In: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Ed.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications** (Woodhead Publishing Series in Energy), 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 205-238.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996, 564 p.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015.

NAZ, M. Y.; AHMAD, S.; SHUKRULLAH, S.; ALTAF, N. U. H.; GHAFAR, A. Effect of microwave plasma treatment on membrane structure of polysulfone fabricated using phase

inversion method. **Materials Today: Proceedings**, v. 1, p. 1-4, 2020.

NCBI. National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary for CID 22920**. 2021. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22920>. Acesso em: 20/05/2021.

NGO, T. H. A.; NGUYEN, D. T.; DO, K. D.; NGUYEN, T. T. M.; MORI, S.; TRAN, D. T. Surface modification of polyamide thin film composite membrane by coating of titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 4, p. 468-475, 2016.

NUNES, S. P.; CULFAZ-EMECEN, P. Z.; RAMON, G. Z.; VISSER, T.; KOOPS, G. H.; JIN, W.; ULBRICHT, M. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. **Journal of Membrane Science**, v. 598: 117761, 2020.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. -V. Membrane Preparation. *In*: NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. -V. (Ed.) **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Weinheim: Wiley VCH, 2001. p. 6-11.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria**, v. 23, n. 4: 12223, 2018.

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.

PASCOAL, S. A.; SILVA, C. B.; SILVA, K. S.; LIMA, G. G. C.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Treatment by TiO₂/UV of wastewater generated in polymeric membranes production. **Desalination Water Treatment**, v. 207, p. 30-42, 2020.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 341-347, 2008.

PHAM, T.; DANG T. N. Microcystins in Freshwater Ecosystems: Occurrence, Distribution, and Current Treatment Approaches. *In*: BUI, X.; Chiemchaisri, C.; Fujioka, T.; Varjani, S. (Ed.). **Water and Wastewater Treatment Technologies, Energy, Environment, and Sustainability**. 1. ed. New York: Springer, 2019. p. 15-36.

PINTO, L. H.; CARDOZO, G.; SOARES, J. C.; ERZINGER, G. S. Toxicidade ambiental de efluentes advindo de diferentes laboratórios de uma farmácia magistral. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 4, p. 819-832, 2016.

PIRES, J. P.; MIRANDA, G. M.; SOUZA, G. L.; FRAGA, F. S.; RAMOS, A. S.; LIGABUE, R. A.; LIMA, J. E. A.; LOUREGA, R. V. Efeito de um aditivo enzimático comercial na degradação de PEBD em meio salino. *Em*: HOLZMANN, H. A.; BISCAIA, R. V. B. (Org.)

Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019. p. 64-80.

POLETTO, 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.

PULIŠOVÁ, P.; BOHÁČEK, J.; ŠUBRT, J.; SZATMÁRY, L.; BEZDIČKA, P.; VEČERNÍKOVÁ, E.; BALEK, V. Thermal behaviour of titanium dioxide nanoparticles prepared by precipitation from aqueous solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n 2, p. 607–613, 2010.

PUSCH, W., WALCH, A. Synthetic membranes: state of the art. **Desalination**, v. 35, p. 5-20, 1980.

QUEIROZ, M. T. A., QUEIROZ, C. A., ALVIM, L. B., SABARÁ, M. G., LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, n. 1: 1149, 2019.

RAJAEIAN, B.; RAHIMPOUR, A.; TADE, M. O.; LIU, S. Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 313, p. 176-188, 2013.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, n. 3, p. 58-64, 2010.

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 four**. 2. ed. New York: Wiley-Scrivener Publishing LLC, 2020. p. 145-178.

SÁ, A. C. T. **Purificação de Gás Natural a Baixas Pressões através de Permeação Gasosa em Fibras Ocas Poliméricas**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 98p., 2007.

SANTOS FILHO, E. A.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; MEDEIROS, V. N. Membranes of polyamide6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-12, 2019.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2017. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SHAHMIRZADI, M. A. A.; KARGARI, A. Nanocomposite membranes. *In*: GUDE, V. G. (Ed.) **Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 285-330.

SHAO, F.; XU, C.; JI, W.; DONG, H.; SUN, Q.; YU, L.; DONG, L. Layer-by-layer self-assembly TiO₂ and graphene oxide on polyamide reverse osmosis membranes with improved membrane durability. **Desalination**, v. 423, p. 21-29, 2017.

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 SiCl₄ in organic solution. **Journal of Membrane Science**, v. 565, p. 145-156, 2018.

SHIMIZU, K.; MITANI, T. **New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy**. Heidelberg: Springer, 2010. 182 p.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L.; CHAVES, A. C.; NEVES, G. A.; FRANÇA, K. B. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 291p.

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.

SOUZA, F. H.; TOSCANO, B.; CARNEIRO, C. G.; SENS, M. L. Diagnóstico e discussão sobre uso da Filtração Lenta para abastecimento público em Santa Catarina, Brasil. **DAE**, v. 66, p. 37-50, 2018.

SUN, T.; LIU, Y.; SHEN, L.; XU, Y.; LI, R.; HUANG, L.; LIN, H. Magnetic field assisted arrangement of photocatalytic TiO₂ particles on membrane surface to enhance membrane antifouling performance for water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 273–285, 2020.

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. **Engevista**, v. 18, n. 1, p. 142-157, 2016.

TANG, Y.; YU, H.; XING, Y.; GAO, C.; XU J. Microstructure and desalination performance of polyamide membranes interfacially regulated via single-side post-modified CNTs networks. **Desalination**, v. 482: 114408, 2020.

TAYEFEH, A.; MOUSAVI, S. A.; WIESNER, M.; POURSALEHI, R. Synthesis and Surface Characterization of Magnetite-Titania Nanoparticles/Polyamide Nanocomposite Smart RO Membrane. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 342-346, 2015.

TEEGARDEN, D. M. **Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science**. Arlington: National science teachers association, 2004. 280 p.

TERPIŁOWSKI, K.; BIESLKA, M.; PROCHASKA, K.; CHIBOWSKI, E. Wettability of Ultrafiltration Membranes. *In*: MITTAL, K. L. (Ed.) **Advances in contact angle, wettability**

and adhesion, volume four. 2. ed. New York: Wiley-Scrivener Publishing LLC, 2020. p. 57-72.

TETTEH, R. K.; RATHILAL, S.; ASANTE-SACKEY, D.; CHOLLOM, M. N. Prospects of Synthesized Magnetic TiO₂-Based Membranes for Wastewater Treatment: A Review. **Materials** (Basel), v. 14, n. 13: 3524, 2021.

TOMAZONI, J. C.; MANTOVANI, L. E.; BITTENCOURT, A. V. L.; ROSA FILHO, E. F. Utilização de medidas de turbidez na quantificação da movimentação de sólidos por veiculação hídrica nas bacias dos Rios Anta Gorda, Brinco, Coxilha Rica e Jirau – sudoeste do estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 57, p. 49-56, 2005.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres.** 4. ed. Salisbury: Griffin, 1970. 690 p.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017.** Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>. Acesso em: 22/05/2020.

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.

VACCHI, F. I.; VON DER OHE, P. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; VENDEMIATTI, J. A. S.; AZEVEDO, C. C. J.; HONÓRIO, J. G.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B.; HENRY, T. B.; NOGUEIRA, A. J.; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and risk assessment of an azo dye –The case of Disperse Red 1. **Chemosphere**, vol. 156, p. 95-100, 2016.

VAN DER BRUGGEN, B. Advances in electro dialysis for water treatment. *In*: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Ed.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications** (Woodhead Publishing Series in Energy), 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 185-199.

VIGO, T.L. **Textile Processing and Properties: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance.** 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2002. 486 p.

WU, J.; YI, S.; WANG, Y.; YAO, J.; GAO, W. Polymer-based TiO₂ nanocomposite membrane: synthesis and organic pollutant removal. **International Journal of Smart and Nano Materials**, v. 12, n. 2, p. 129-145, 2021.

WYPYCH, G. PA-6 polyamide-6. *In*: WYPYCH, G. **Handbook of Polymers.** 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. p. 215-220.

XING, Y.; LI, X.; GUO, X.; LI, W.; CHEN, J.; LIU, Q.; XU, Q.; WANG, Q.; YANG, H.; SHUI, Y.; BU, X. Effects of Different TiO₂ Nanoparticles Concentrations on the Physical and Antibacterial Activities of Chitosan-Based Coating Film. **Nanomaterials**, v. 10: 1365, 2020.

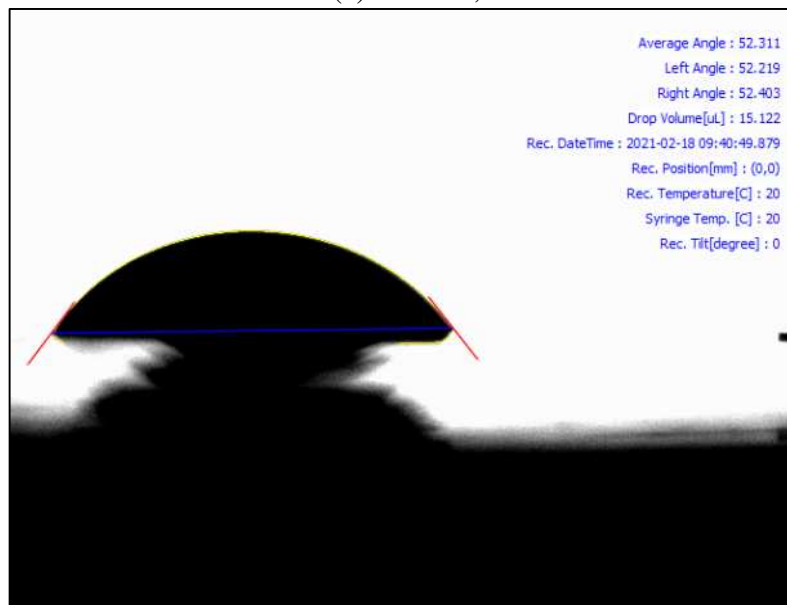
- XU, Z.; LI, P.; LI, N.; WANG, W.; GUO, C.; SHAN, M.; QIAN, X. Constructing dense and hydrophilic forward osmosis membrane by cross-linking reaction of graphene quantum dots with monomers for enhanced selectivity and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 486-499, 2021.
- YANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; ZHENG, Q.; LI, J. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSU UF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 231-238, 2007.
- YONG, M.; ZHANG, Y.; SUN, S.; LIU, W. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: hydrophilicity and antifouling. **Journal of Membrane Science**, v. 575, p. 50-59, 2019.
- YOON, I. Y. R. Contact Angle Determination of Talc Powders from Heat of Immersion. *In*: MITTAL, K. L. (Ed.) **Advances in contact angle, wettability and adhesion**, v. 4, 2. ed. New York: Wiley-Scrivener Publishing LLC, 2020. p. 1-16.
- YU, S.; LIU, M.; MA, M.; QI, M.; LÜ, Z.; GAO, C. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 350, n. 1, p. 83-91, 2010.
- YUEZHEN, M.; XINTONG, W.; MENGSHU, X.; KEZHEN, Q.; ZENGZE, C.; QIUJU, S. Thermal Decomposition Dynamics of Nylon 66 and Its Composites. **Chinese Journal of Materials Research**, v. 34, p. 599-604, 2020.
- ZAIDY, S. S. H. **Atmospheric plasma induced coloration of textile fibers**. 2017. 147 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – North Carolina State University, ProQuest Dissertations Publishing, Raleigh, 2017.
- ZARSHENAS, K.; JIANG, G.; ZHANG J.; JAUHAR M. A.; CHEN Z. Atomic scale manipulation of sublayer with functional TiO₂ nanofilm toward high-performance reverse osmosis membrane. **Desalination**, v. 480: 114342, 2020.
- ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; FILHO, G. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion. **Desalination**, v. 221, p. 294-297, 2008.
- ZHANG, X.; CAHILL, D. G.; CORONELL, O.; MARIÑAS, B. J. Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 331, p. 143–151, 2009.
- ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANGA, Q.; ZHANGA, J. Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**, v. 5115, n. 34, p. 5115-5117, 2009.
- ZOLLINGER, H. R. **Color Chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2. ed. Weinheim: Wiley VCH, 1991. p. 496.

APÊNDICE

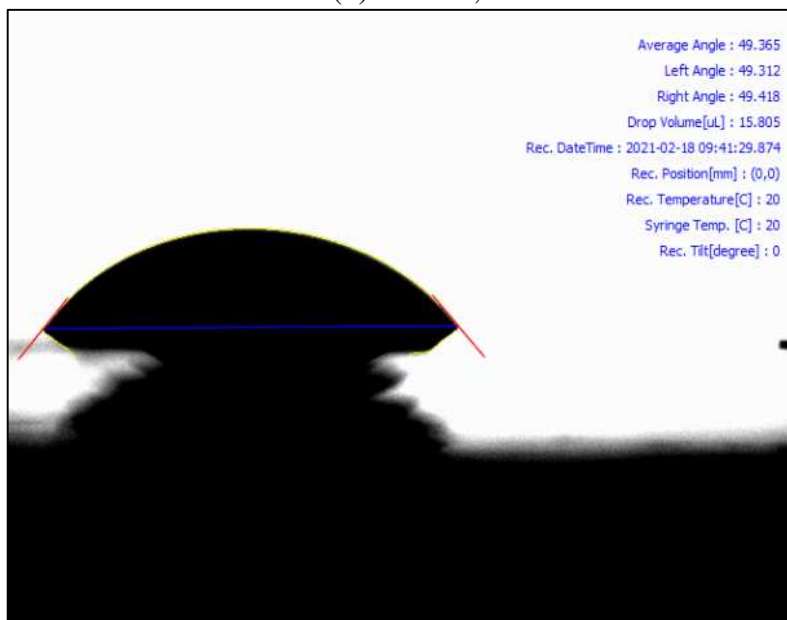
Imagens dos Ângulos de Contato das membranas nos tempos (a) 10 s, (b) 50 s, (c) 100 s, (d) 200 s e (e) 300 s

- Membrana PA66 pura

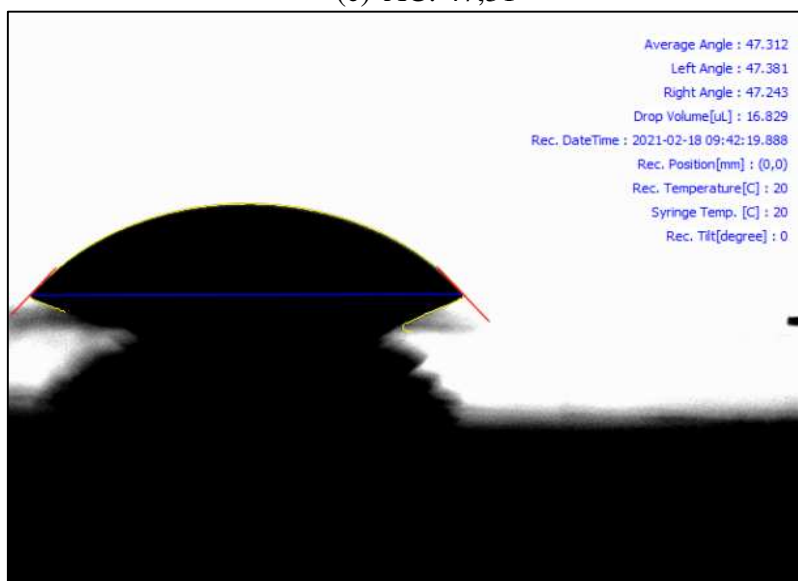
(a) AC: 52,31°



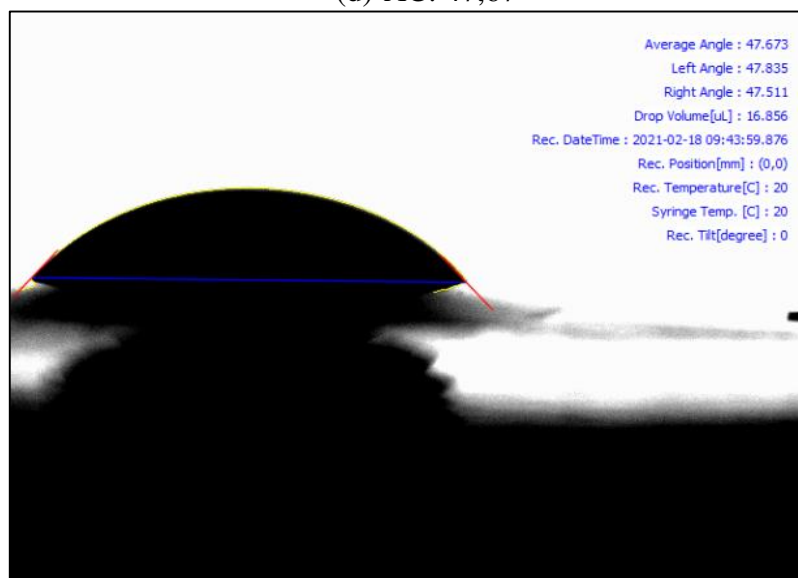
(b) AC: 49,36°



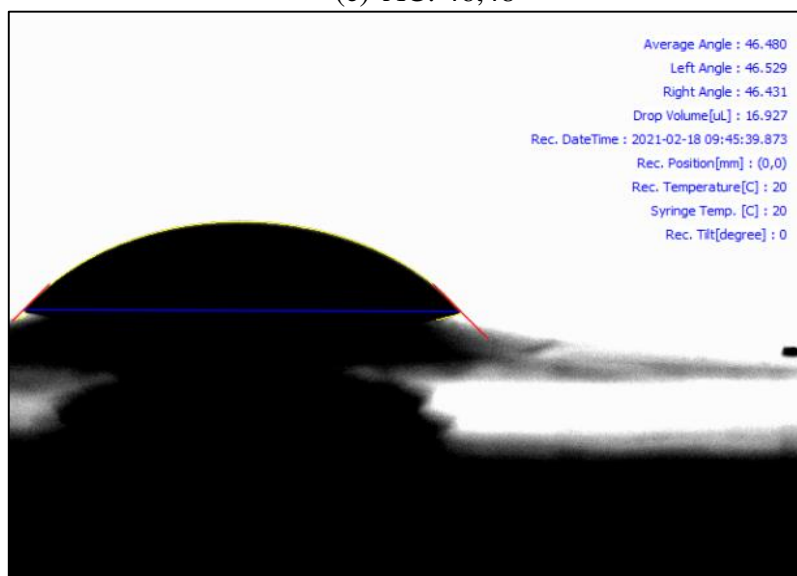
(c) AC: 47,31°



(d) AC: 47,67°

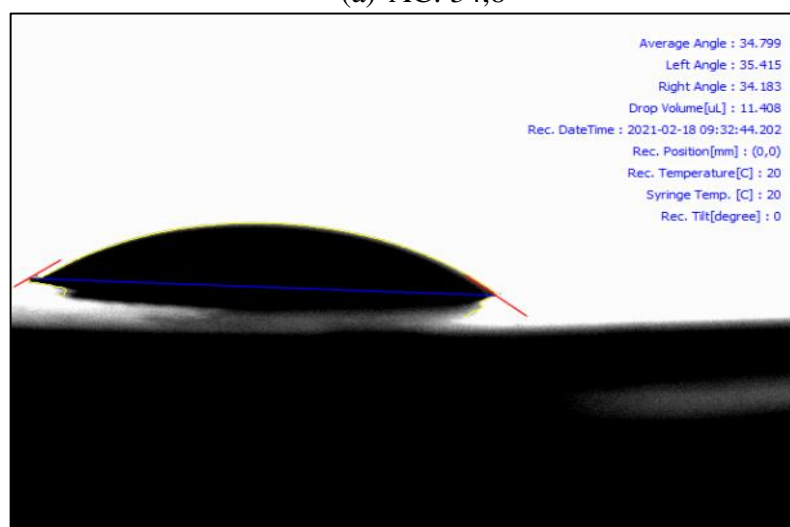


(e) AC: 46,48°

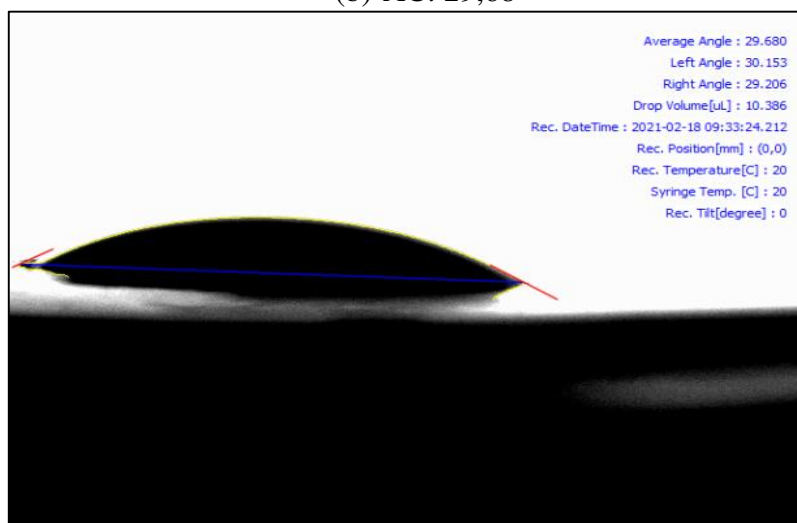


- Membrana PA66 1% TiO_2

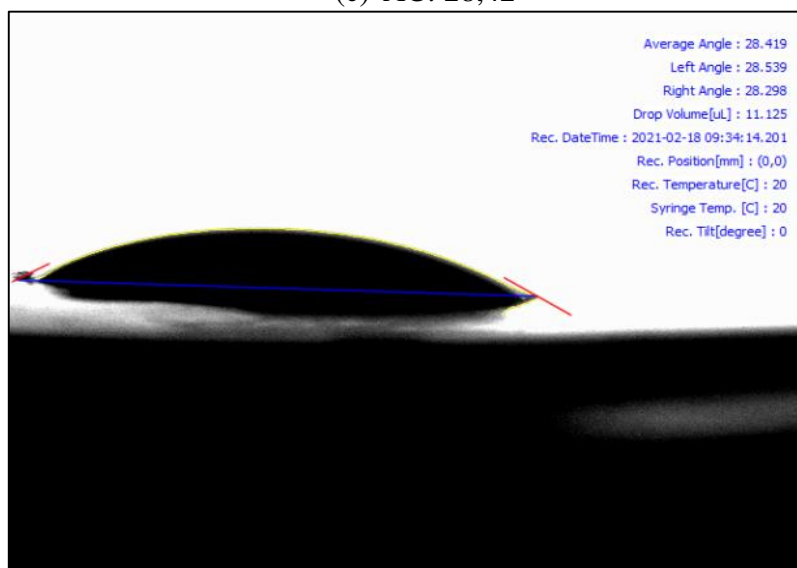
(a) AC: 34,8°



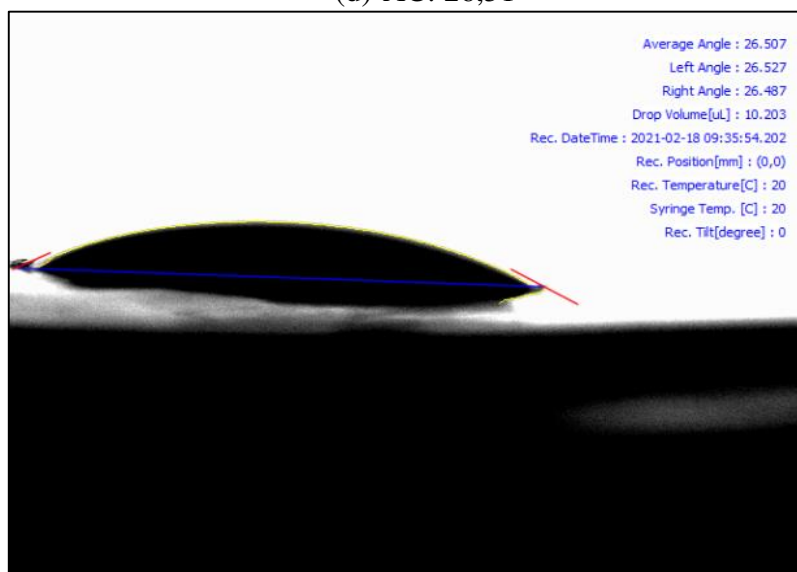
(b) AC: 29,68°



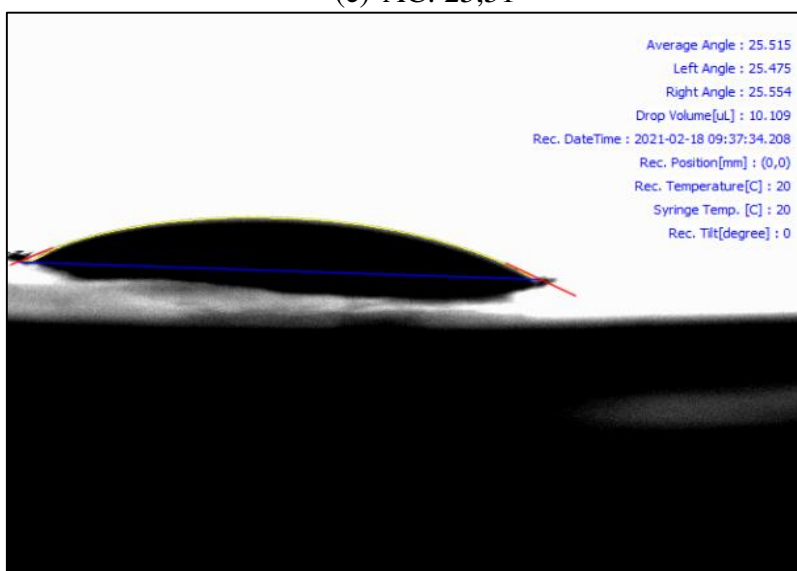
(c) AC: 28,42°



(d) AC: 26,51°

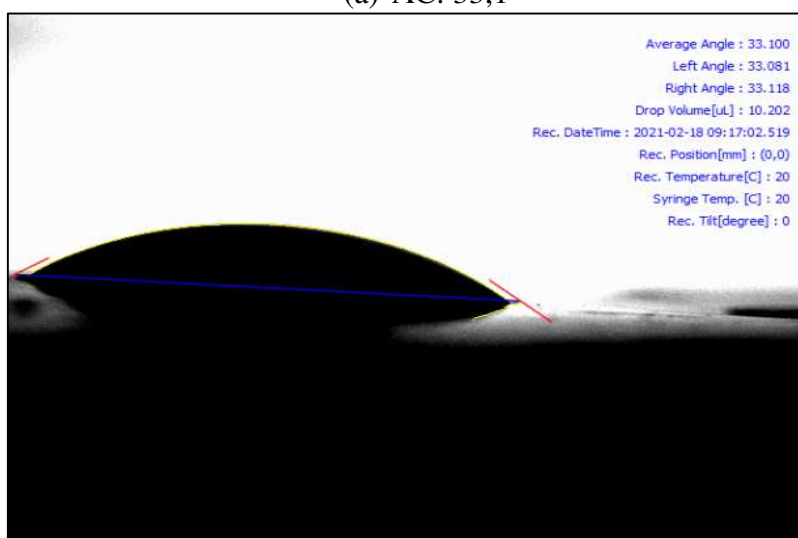


(e) AC: 25,51°

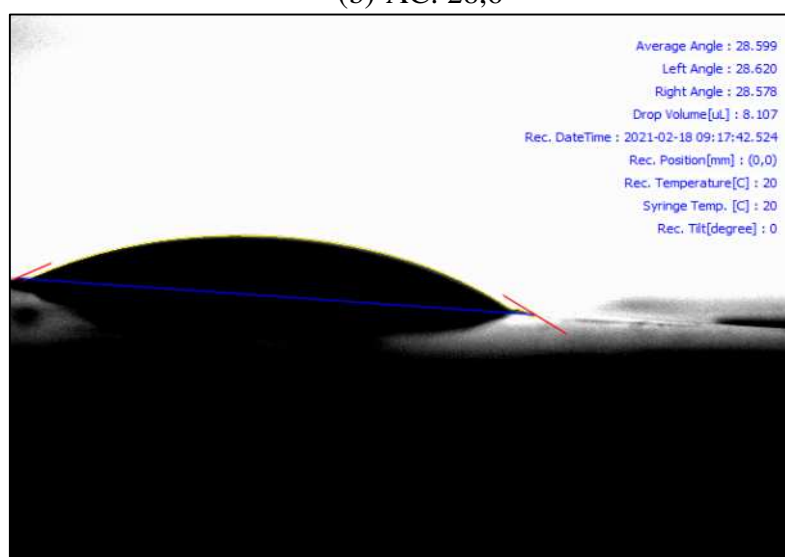


- Membrana PA66 3% TiO₂

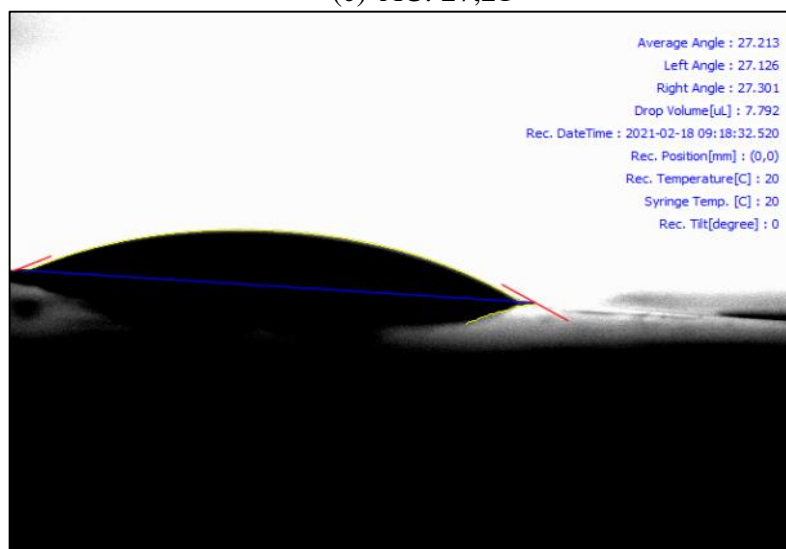
(a) AC: 33,1°



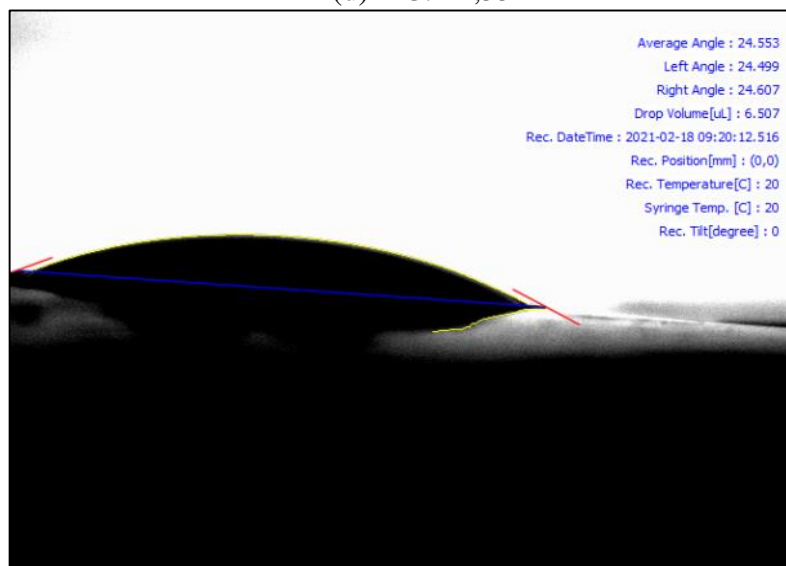
(b) AC: 28,6°

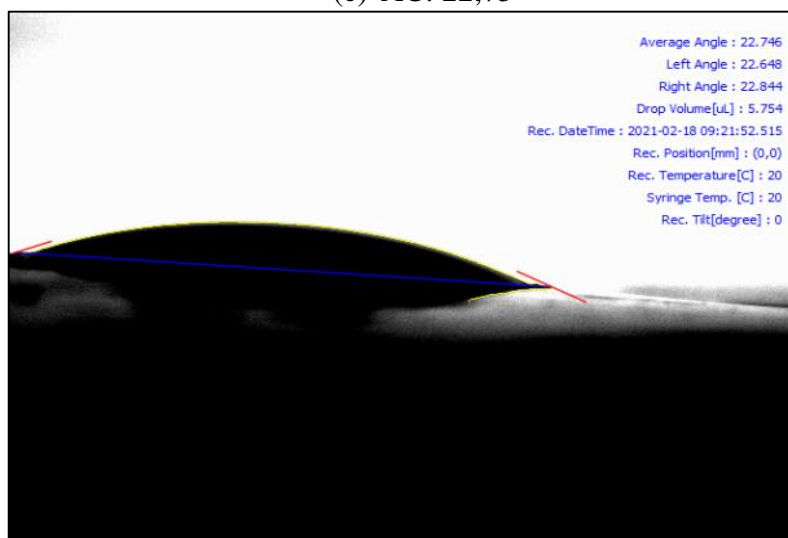


(c) AC: 27,21°

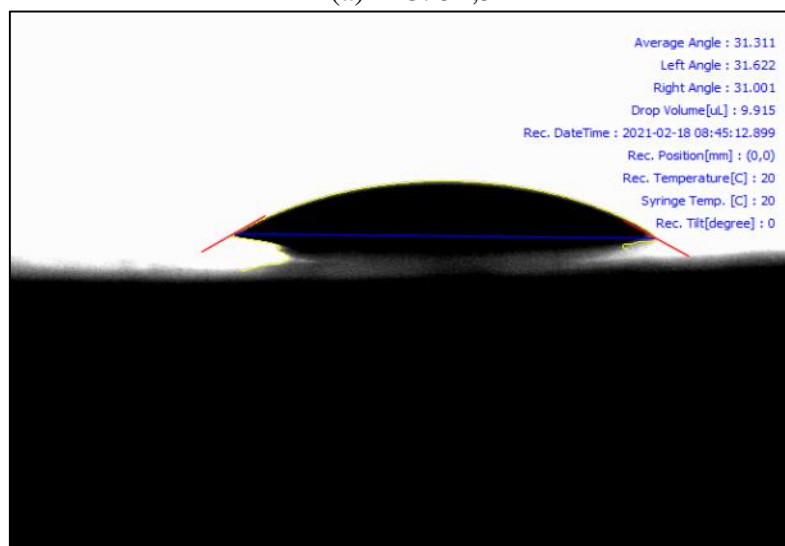


(d) AC: 24,55°

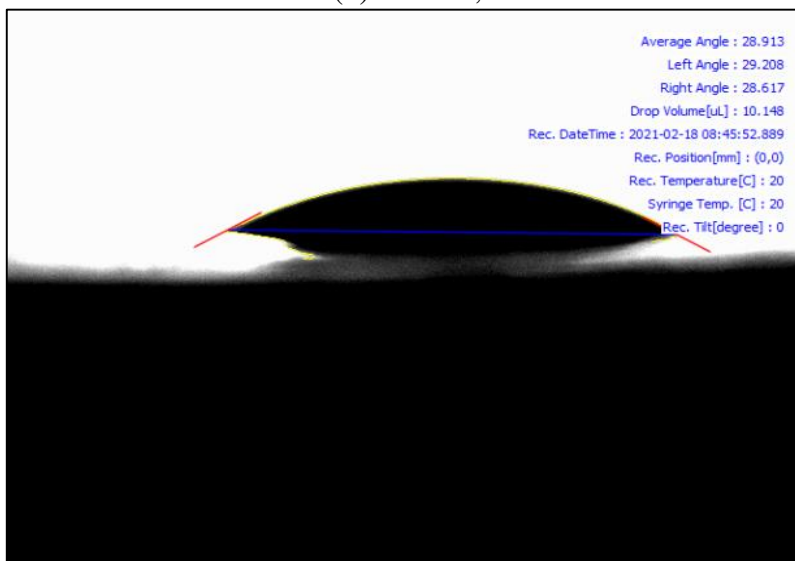


(e) AC: $22,75^{\circ}$ 

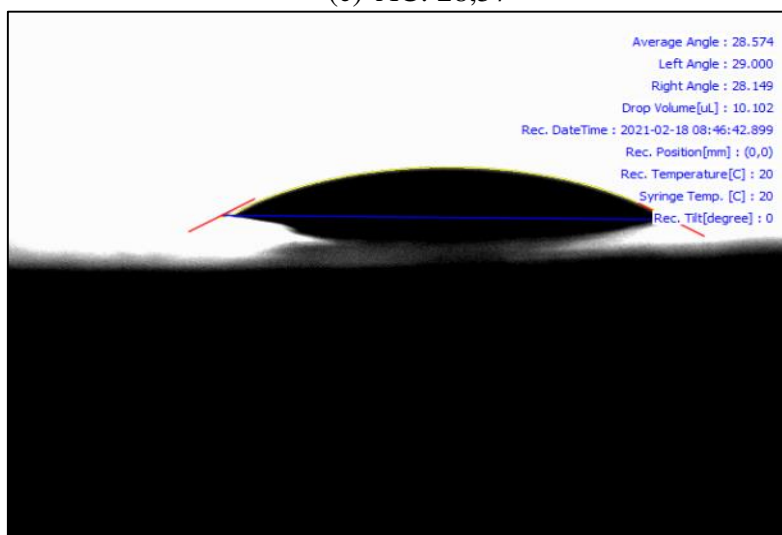
- Membrana PA66 5% TiO_2

(a) AC: $31,31^{\circ}$ 

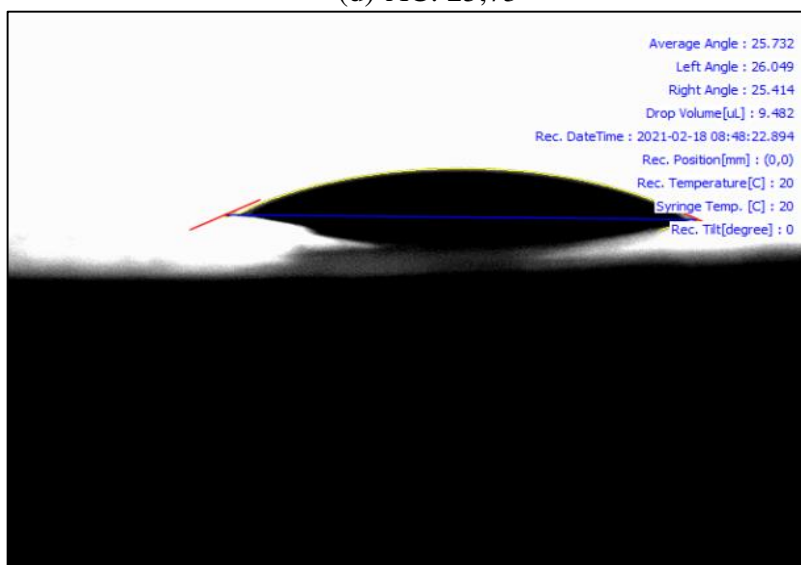
(b) AC: 28,91°



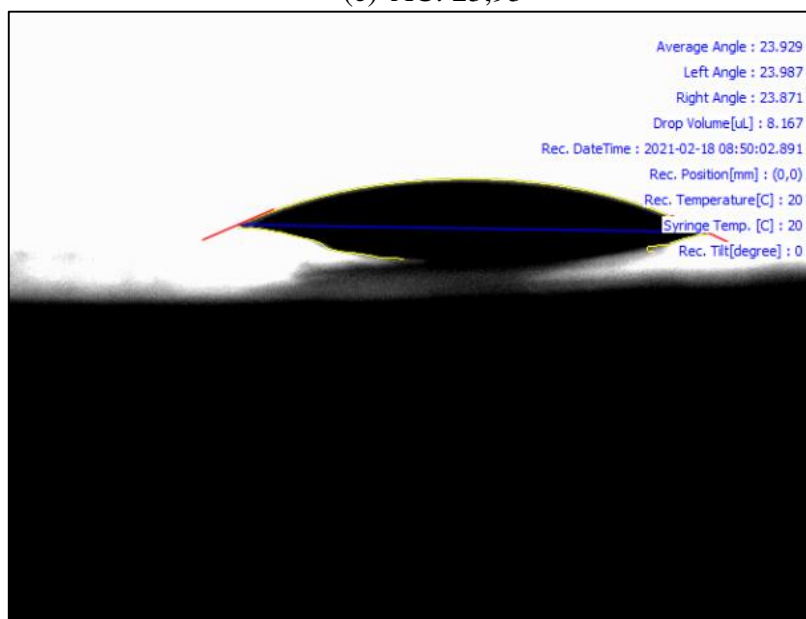
(c) AC: 28,57°



(d) AC: 25,73°



(e) AC: 23,93°



MEMORIAL DE CÁLCULO

- Porosidade (ε)

Dados Gerais	
D (cm)	4,42
A (cm ²)	15,336074
ρ PA66 (g/cm ³)	1,14
ρ TiO ₂ (g/cm ³)	4,23

Membrana PA 66 pura

$$Porosidade = \frac{lA - \left(\frac{m}{\rho}\right)_{pol}}{lA}$$

Dados da membrana PA66 pura		Porosidade	Porosidade (%)
l (cm)	0,0143	0,484419758	48,44
m (g)	0,1292		

Membrana PA 66 1% TiO₂

$$Porosidade = \frac{lA - [\tau_{pol}\left(\frac{m}{\rho}\right)_{pol} + \tau_{adt}\left(\frac{m}{\rho}\right)_{adt}]}{lA}$$

Dados da membrana PA66 pura		Porosidade	Porosidade (%)
l (cm)	0,0133	0,609796323	60,98
m (g)	0,0914		
τ_{pol}	0,99		
τ_{adt}	0,01		

Membrana PA 66 3% TiO₂

$$Porosidade = \frac{lA - [\tau_{pol}\left(\frac{m}{\rho}\right)_{pol} + \tau_{adt}\left(\frac{m}{\rho}\right)_{adt}]}{lA}$$

Dados da membrana PA66 pura		Porosidade	Porosidade (%)
l (cm)	0,0190	0,61516055	61,52
m (g)	0,1307		
τ_{pol}	0,97		
τ_{adt}	0,03		

Membrana PA 66 5% TiO₂

$$\text{Porosidade} = \frac{lA - [\tau_{pol}(\frac{m}{\rho} \text{pol}) + \tau_{adt}(\frac{m}{\rho} \text{adt})]}{lA}$$

Dados da membrana PA66 pura		Porosidade	Porosidade (%)
l (cm)	0,0123	0,622750682	62,28
m (g)	0,0842		
τ_{pol}	0,95		
τ_{adt}	0,05		

- Absorção de Água

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

Membrana PA 66 pura					
Dados			Absorção de água	Média da Absorção	Desvio Padrão
R1	Ww (g)	0,3214	68,948351%	65,7568%	3,053210436
	Wd (g)	0,0998			
R2	Ww (g)	0,4260	62,86384977%		
	Wd (g)	0,1582			
R3	Ww (g)	0,3752	65,45842217%		
	Wd (g)	0,1296			

Membrana PA 66 1% TiO ₂					
Dados			Absorção de água	Média da Absorção	Desvio Padrão
R1	Ww (g)	0,5988	88,57715431%	67,1852%	34,77683547
	Wd (g)	0,0684			
R2	Ww (g)	0,2114	27,0577105%		
	Wd (g)	0,1542			
R3	Ww (g)	0,3665	85,92087312%		
	Wd (g)	0,0516			

Membrana PA 66 3% TiO ₂					
Dados			Absorção de água	Média da Absorção	Desvio Padrão
R1	Ww (g)	0,5855	88,43723313%	74,6283%	10,28682462
	Wd (g)	0,0677			
R2	Ww (g)	0,6552	71,68803419%		
	Wd (g)	0,1855			
R3	Ww (g)	0,3830	63,75979112%		
	Wd (g)	0,1388			

Membrana PA 66 5% TiO ₂					
Dados			Absorção de água	Média da Absorção	Desvio Padrão
R1	Ww (g)	0,3324	60,64981949%	72,85700%	9,436021782
	Wd (g)	0,1308			
R2	Ww (g)	0,2295	74,291939%		
	Wd (g)	0,059			
R3	Ww (g)	0,3830	83,62924282%		
	Wd (g)	0,0627			

- Raio Médio dos Poros

P é a pressão operacional (1 bar/ 0,1 Mpa)

Transformação do Fluxo a 1 bar de l/m ² /h para m ³ /s				
	J (l/m ² /h) *	Área em m ²	= Q (l/h)	→ J (m ³ /s)
Membrana PA 66 pura	67,077	0,001534	0,1029	0,02861111
Membrana PA 66 1% TiO ₂	74,143	0,001534	0,1137	0,031583333
Membrana PA 66 3% TiO ₂	101,073	0,001534	0,1550	0,04305556
Membrana PA 66 5% TiO ₂	100,394	0,001534	0,1540	0,04277778

$$\text{Raio Médio dos Poros} = \sqrt{\frac{8\eta l Q (2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon P A}}$$

Dados				
	Membrana PA 66 pura	Membrana PA 66 1% TiO ₂	Membrana PA 66 3% TiO ₂	Membrana PA 66 5% TiO ₂
η	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
h1	0,014	0,01	0,025	0,01
h2	0,0148	0,02	0,02	0,006
h3	0,011	0,01	0,009	0,021
Q	0,02861111	0,03158333	0,04305556	0,04277778
ε	0,48321794	0,60979632	0,61516055	0,62275068
P	0,1	0,1	0,1	0,1
A	0,001534	0,001534	0,001534	0,001534

Membrana	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA 66 pura	0,281142401	0,289063455	0,249206103	0,273137319	0,017228138
PA 66 1% TiO ₂	0,209907579	0,296854146	0,209907579	0,238889768	0,040987004
PA 66 3% TiO ₂	0,38482821	0,344200815	0,230896926	0,319975317	0,065135071
PA 66 5% TiO ₂	0,240237594	0,18608724	0,348137349	0,258154061	0,067358787