



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA MICROFILTRAÇÃO

FABIANE DE OLIVEIRA SANTANA

FEIRA DE SANTANA – BA, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA MICROFILTRAÇÃO

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

Orientadora: Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros

FABIANE DE OLIVEIRA SANTANA

FEIRA DE SANTANA - BA, 2022.

TERMO DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE
CONCLUSÃO DE CURSO

FABIANE DE OLIVEIRA SANTANA

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
HÍBRIDAS PARA MICROFILTRAÇÃO

BANCA EXAMINADORA

Keila Machado de Medeiros

Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros
Orientadora

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Adillys Marcelo da Cunha Santos

Prof. Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos
Examinador 1

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Juliana Ricardo de Souza.

Profa. Dra. Juliana Ricardo de Souza
Examinadora 2

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

FEIRA DE SANTANA

Julho-2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo seu amor e por sua graça. Toda honra e louvor a Deus por em todos os momentos ao longo da minha vida e que me permitiu tal experiência que me trouxe ensinamentos que vou levar para o resto da vida.

Agradeço aos meus pais, por sempre me incentivarem a estudar, apoiarem meus sonhos e por ser o meu suporte quando eu preciso. A minha filha, Amanda, por suportar a minha ausência, pela força e encorajamento que me proporcionou grande esperança em alcançar meus objetivos. Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à meu esposo pelo carinho e sustentar o nosso lar.

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

Agradeço aos meus selecionados colegas de turma que foram luz na minha vida e que sempre se dispuseram a me ajudar até mesmo em questões fora do contexto da universidade.

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

Quem beber desta água terá sede outra vez, mas quem beber da água que eu lhe der nunca mais terá sede. Ao contrário, a água que eu lhe der se tornará nele uma fonte de água a jorrar para a vida eterna. JOÃO 4:13-14

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas membranas híbridas a partir da mistura de fibras de poliamida (PA), dióxido de titânio (TiO_2) e o cloreto de magnésio (MgCl_2) como aditivo. O dióxido de titânio foi caracterizado por difração de raios-X (DRX). Enquanto que, as membranas foram analisadas por fotos e caracterizadas por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato (AC) e medidas de fluxo (MF). Por DRX, pôde-se perceber fases cristalinas anatase e rutilo características do TiO_2 , prevalecendo a anatase como a majoritária, e para as membranas ficou evidenciado picos característicos em 21° e 24° referente as fases cristalinas α_1 e α_2 características da poliamida. As fotomicrografias de MEV indicaram uma morfologia assimétrica com a formação de uma pele filtrante e um suporte poroso ao longo de suas seções transversais. A introdução de 1, 3 e 5% de TiO_2 na matriz polimérica resultou em um aumento na quantidade e distribuição dos poros, e este aumento foi diretamente proporcional ao aumento no percentual da carga inorgânica. O AC demonstrou que a hidrofiliabilidade da membrana aumentou ao longo do tempo e, esse aumento, foi diretamente proporcional ao aumento do percentual do TiO_2 . De maneira geral, a MF de água para as membranas de PA/ TiO_2 / MgCl_2 foi superior ao fluxo da membrana de PA pura/ MgCl_2 , confirmando o aumento no tamanho dos seus poros superficiais, e além disso, o TiO_2 por ser hidrofílico facilitou o aumento na absorção de água pelas membranas. Portanto, estas membranas híbridas obtidas apresentaram potencial para a aplicação em processos de microfiltração.

Palavras-chave: Membranas Híbridas, Inversão de Fases, Tratamento de Águas.

ABSTRACT

In this work, hybrid membranes were prepared from a mixture of polyamide fibers (PA), titanium dioxide (TiO_2) and magnesium chloride (MgCl_2) as an additive. Titanium dioxide was characterized by X-ray diffraction (XRD). Meanwhile, the membranes were analyzed by photos and characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM), contact angle (CA) and flow measurements (FM). By XRD, it was possible to perceive anatase and rutile crystalline phases characteristic of TiO_2 , with anatase prevailing as the majority, and for the membranes characteristic peaks at 21° and 24° were evidenced referring to the α_1 and α_2 crystalline phases characteristic of polyamide. SEM photomicrographs indicated an asymmetrical morphology with the formation of a filtering skin and a porous support along its cross sections. The introduction of 1, 3 and 5% of TiO_2 in the polymer matrix resulted in an increase in the amount and distribution of pores, and this increase was directly proportional to the increase in the percentage of inorganic filler. The CA showed that the hydrophilicity of the membrane increased over time, and this increase was directly proportional to the increase in the percentage of TiO_2 . In general, the FM of water for the PA/ TiO_2 / MgCl_2 membranes was superior to the flux of the pure PA/ MgCl_2 membrane, confirming the increase in the size of their surface pores, and in addition, the TiO_2 , being hydrophilic, facilitated the increase in water uptake by membranes. Therefore, these hybrid membranes obtained showed potential for application in microfiltration processes.

Keywords: Hybrid Membranes, Phase Inversion, Water Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da poliamida 6,6 – $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$	14
Figura 2 - Ponte de hidrogênio formada entre o hidrogênio da amida e o oxigênio da carbonila pela aproximação de dois segmentos de cadeia de uma poliamida.....	15
Figura 3 - Estruturas dos polimorfos cristalinos do TiO_2	16
Figura 4 - Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.	17
Figura 5 - Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.....	19
Figura 6 - Esquema da obtenção de uma membrana pelo processo de imersão-precipitação.	20
Figura 7 - Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante, onde JS é o fluxo de solvente, JNS o fluxo de não-solvente.....	21
Figura 8 - Sistema de filtração para coleta do permeado.	28
Figura 9 - Fotos das membranas obtidas sob agitação e com aquecimento (50 °C), variando o PA/AF: (a) 10%PA/90%AF, (b) 15%PA/85%AF, (c) 20%PA/80%AF e (d) 25%PA/75%AF.	29
Figura 10 - Fotos das membranas obtidas sob agitação e sem aquecimento, variando o PA/AF: (a) 10%PA/90%AF, (b) 15%PA/85%AF, (c) 20%PA/80%AF e (d) 25%PA/75%AF.	30
Figura 11 - Fotos da membrana com 20%PA/80%AF, sob agitação e sem aquecimento: (a) preparação, (b) precipitação, (c) retirada e (d) secagem na temperatura de 33,7 °C e umidade do ar de 50%.....	30
Figura 12 - Fotos da preparação das soluções das membranas, sob agitação por 24 horas: (a) PA pura/ $MgCl_2$, (b) PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, (c) PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e (d) PA/5% $TiO_2/MgCl_2$	31
Figura 13 - Fotos das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/ $MgCl_2$, (b) PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, (c) PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e (d) PA/5% $TiO_2/MgCl_2$	31
Figura 14 - Difratoograma DRX do TiO_2	33
Figura 15 - DRX das membranas de PA pura/ $MgCl_2$ e híbridas: PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e PA/5% $TiO_2/MgCl_2$	34
Figura 16 - MEV da superfície de topo das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/ $MgCl_2$, (b) PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, (c) PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e (d) PA/5% $TiO_2/MgCl_2$.	35
Figura 17 - MEV da seção transversal das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/ $MgCl_2$, (b) PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, (c) PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e (d) PA/5% $TiO_2/MgCl_2$.	36
Figura 18 - Ângulo de contato das membranas de PA pura/ $MgCl_2$ e híbridas: PA/1%	

TiO₂/MgCl₂, PA/3% TiO₂/MgCl₂ e PA/5% TiO₂/MgCl₂..... 38

Figura 19 - Ângulo de contato das membranas de PA pura/MgCl₂ e híbridas: PA/1%

TiO₂/MgCl₂, PA/3% TiO₂/MgCl₂ e PA/5% TiO₂/MgCl₂; nos tempos: a)10s; b)100s;

c)200s; d)300s. 39

Figura 20 - Fluxo de água destilada das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3 e

5% de TiO₂, na pressão de 1,0 bar. 40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
	3.3 Processos de Separação por Membranas (PSM).....	16
	3.3.1 Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte	18
	3.3.2 Preparo de Membranas Microporosas Poliméricas.....	20
	20
4	METODOLOGIA	25
	4.1 Materiais	25
	4.1.1 Dióxido de Titânio (TiO₂).....	25
	4.1.2 Fibra Sintética de Poliamida (PA).....	25
	4.1.3 Solvente	25
	4.1.4 Sal Inorgânico	25
	4.2 Metodologia	26
	4.2.1 Preparação das Membranas	26
	4.3 Caracterizações dos Materiais	27
	4.3.3 Ângulo de Contato	27
	4.3.4 Medidas de Fluxo	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
	5.1 Otimização no Percentual dos Materiais	29
	4.3 Caracterização das Membranas	33
	5.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	33
	5.3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	34
	5.3.3 Ângulo de Contato	37
	5.3.4 Medidas de Fluxo	39
6	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Os processos convencionais de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem química, energética, de tratamentos térmicos e mecânicos (SINGH, 2006; HENDRICKS, 2011).

Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, pelo fato de ser uma tecnologia limpa, simplicidade de operação, vasta aplicabilidade, a possibilidade de combinação com outros processos, entre outras vantagens, são os que utilizam membranas como princípio de seu funcionamento (MEDEIROS *et al.*, 2018).

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006). 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.

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas no preparo de membranas sintéticas (BAKER, 2004).

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos (MULDER, 1996).

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 são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos (GOHIL e RAY, 2017).

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 (KAUSAR, 2017). Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de

pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas.

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são a poliamida, polissulfona, poliacrilonitrila, policarbonato, polieterimida, poli (fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química e térmica, mas também boa tolerância a compostos clorados, baixa compactação mecânica e, ainda, podem ser utilizadas com solventes não aquosos (ANADÃO, 2010).

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, a abrasão, como também a fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. Esta matriz polimérica vem sendo utilizada em nanocompósitos poliméricos, onde têm apresentado melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (DEOPURA *et al.*, 2008; MCINTYRE, 2005).

O desenvolvimento crescente na obtenção de híbridos a partir de matrizes poliméricas com materiais inorgânicos tem sido uma alternativa viável, além disso, permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e elevado nível de desempenho, que pode resultar na sinergia entre as propriedades dos componentes individuais (LEITE *et al.*, 2011). Este fato demonstra a importância do estudo da inserção de membranas obtidas a partir de híbridos para a melhoria das propriedades e, conseqüentemente, obter uma maior eficiência nos processos de separação por membranas para diversas aplicações, desde os tratamentos de efluentes líquidos até separação de gases.

Os resíduos provenientes da fiação de fibras sintéticas de poliamida na maioria das vezes são reutilizados no seu próprio processo produtivo, mas se descartado sem tratamento prévio pode acarretar problemas ambientais, pois o seu tempo de decomposição é muito longo, podendo chegar a 30 anos (ANNIS, 2012; KIRSTEIN, 2013; WARDMAN, 2018). Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo reaproveitar fibras sintéticas de poliamida descartadas pela indústria para a obtenção de membranas microfiltrantes de compostos orgânico/inorgânico por meio da técnica de inversão de fases.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter membranas híbridas microfiltrantes de resíduos descartado pela indústria por meio da técnica de inversão de fases.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral deste trabalho foi possível estipular alguns objetivos específicos citados abaixo:

- Definir os percentuais de fibra de poliamida e de ácido fórmico para a produção das membranas;
- Selecionar os agentes inorgânicos para a preparação das membranas híbridas;
- Obter membranas planas de poliamida e híbridas por meio da técnica de inversão de fases;
- Avaliar o efeito causado na morfologia da membrana de poliamida pela adição de diferentes percentuais do dióxido de titânio (TiO_2);
- Avaliar a eficiência das membranas obtidas em escala de bancada, através da permeabilidade à água.

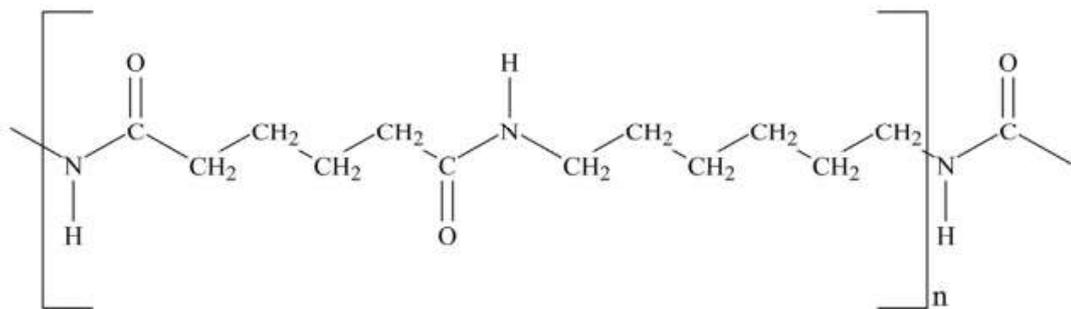
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poliamida

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 6,6 (conhecida comercialmente por náilon 66), Figura 1, é uma fibra polimérica insolúvel em solventes orgânicos, 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. Dentre 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 (WYPYCH, 2016).

Figura 1 - Estrutura química da poliamida 6,6 – $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$.

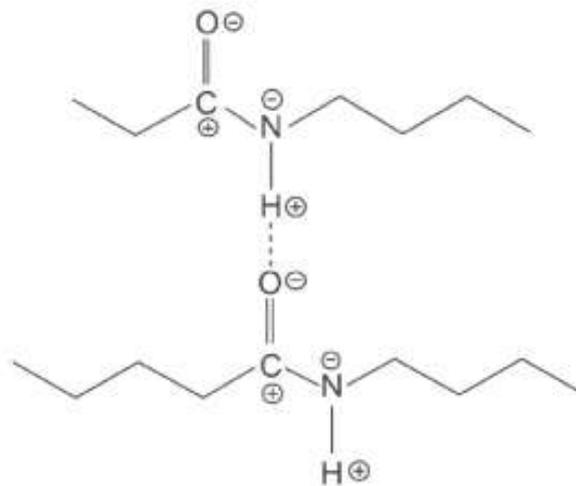


Fonte: McKEEN (2019).

A elevada resistência mecânica da poliamida se deve a presença de ligações do tipo de hidrogênio, formada entre o hidrogênio da amida e o oxigênio da carbonila, Figura 2. Por outro lado, a presença dessa ligação favorece a permeação de moléculas de água, tornando a poliamida higroscópica. A presença de moléculas de água entre as cadeias exerce um efeito de plastificante nas poliamidas, separando as cadeias macromoleculares, diminuindo as forças de atração entre elas e aumentando a mobilidade molecular do polímero reduzindo a sua

cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) de um valor da ordem de 50°C para 0°C . Devido a esse caráter hidrofílico, propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica, elétrica e química variam de acordo com a umidade, contudo a umidade melhora a resistência ao impacto e a tenacidade (CANEVAROLO JR, 2006).

Figura 2 - Ponte de hidrogênio formada entre o hidrogênio da amida e o oxigênio da carbonila pela aproximação de dois segmentos de cadeia de uma poliamida.



Fonte: <https://materiaisjr.com.br/wp-content/uploads/1-1-300x249.png>

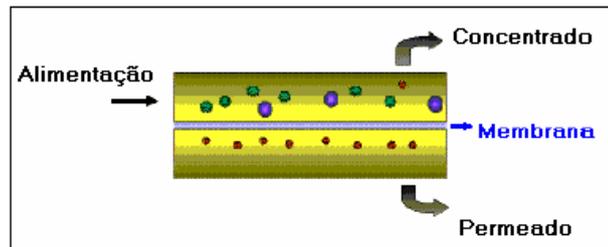
Apesar de apresentarem excelentes propriedades, as poliamidas apresentam também algumas desvantagens como: baixa resistência à ácidos inorgânicos, alguns hidrocarbonetos clorados e limite na temperatura de trabalho. São dissolvidos em elementos como, ácido clorídrico, fórmico, sulfúrico, ácido acético, fenóis e cresóis (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2 Dióxido de Titânio

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 3 (ZHAO *et al.*, 2009).

porosidade (MATSUURA, 1993). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é o permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não permeado, podendo ser visualizada na Figura 4.

Figura 4 - 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 inversa (OI) (LIDERFELT e ROYCE, 2017).

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).

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 soluções 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).

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

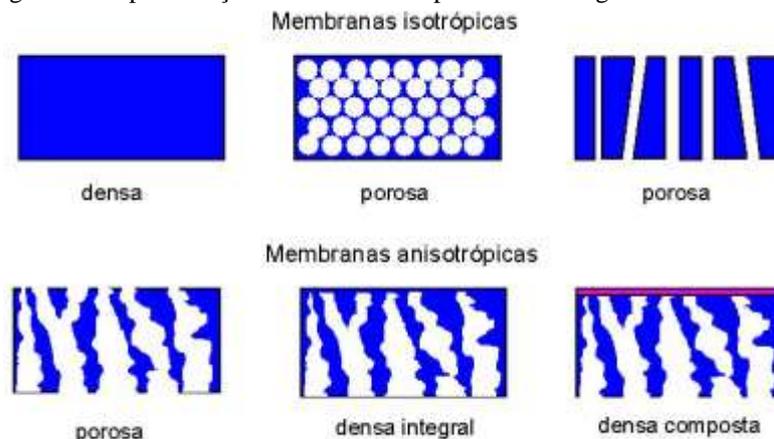
Em sua maioria, para produzir membranas, utiliza-se materiais poliméricos (orgânicos) e cerâmicos (inorgânicos) com a seguinte formação sequencial: suporte poroso com uma fina camada superficial. O suporte poroso oferece estabilidade mecânica para a membrana, enquanto que a camada superior promove a 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 morfologicamente 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 5 apresenta um esquema dos diferentes tipos de morfologias das membranas.

Figura 5 - 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).

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, 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 os princípios da sua capacidade seletiva (HABERT, BORGES, NÓBREGA, 2006).

3.3.2 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 6 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 (SHAHMIRZADI e KARGARI, 2018).

Figura 6 - Esquema da obtenção de uma membrana pelo processo de imersão-precipitação.

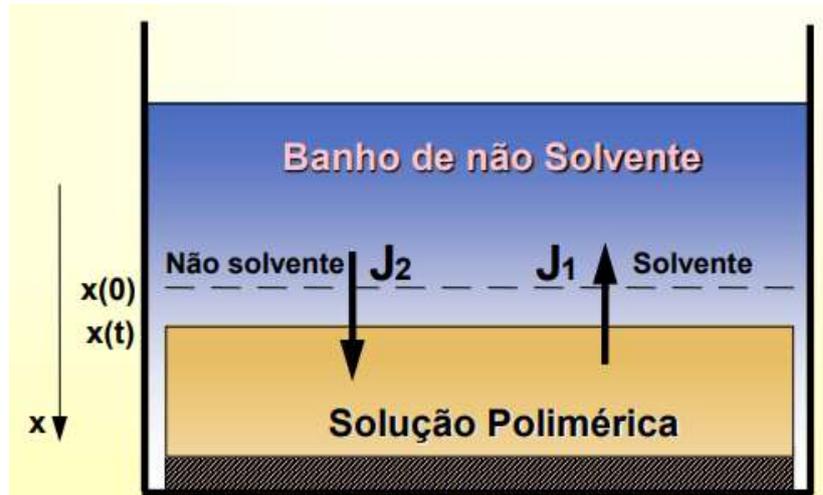


Fonte: HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

A precipitação da solução ocorre devido à difusão do solvente (S) para o banho de coagulação e do não-solvente (JNS) do banho para a solução polimérica até a precipitação do polímero e a formação da estrutura da membrana (DOMINGUES, 2017), como representado na Figura 7. A transferência de massa ocorre entre o solvente (S) e o não-solvente (NS), tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Desta forma, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração a cinética de transferência de massa na formação da membrana. Dependendo da relação entre fluxos de solvente e não-solventes, pode-se levar a solução diretamente a vitrificação, sem que haja separação de fases líquido-líquido, obtêm-se uma membrana densa, típica para separação de gases. Caso contrário, correrá a separação de fases líquido-líquido e fenômenos como gelificação, vitrificação e cristalização podem ocorrer, havendo então, a formação da membrana microporosa aplicável a processos de microfiltração e ultrafiltração (HARBET;

BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 7 - Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante, onde JS é o fluxo de solvente, JNS o fluxo de não-solvente.



Fonte: ADAPTADO HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

A técnica de inversão de fase, através da precipitação por imersão é um processo que vem se destacando recentemente na manufatura de membranas. É uma técnica muito flexível e permite modificar a cinética da transferência de massa, através das condições de preparo que alteram a separação interfacial entre solução polimérica e banho de coagulação e assim obter diferentes tipos de morfologia, dependendo das características do sistema, como natureza do polímero, do solvente e não solvente, presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação. Desta forma, podem-se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HARBET; BORGES; NOBREGA, 1997).

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária à sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. Cabe salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se usa a técnica da inversão de fase, podem acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente o seu desempenho. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas com porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (no caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (no caso de membranas poliméricas densas), com suas características de separação (HARBET; BORGES; NOBREGA, 1997).

3.4 Estado da Arte

Tayefeh *et al.* (2015) sintetizaram membranas de poliamida de película fina (TFN) e verificaram os efeitos da adição de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e TiO_2 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.

Ngo *et al.* (2016) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de TiO_2 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 TiO_2 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 Haghghi (2017) após modificarem nanopartículas de TiO_2 com o agente de acoplamento 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), introduzido por irradiação ultrassônica, preparam híbridos de poliamida com 5, 10 e 15% de TiO_2 . Para este propósito, prepararam e caracterizaram a superfície dos nanocompósitos de TiO_2 , 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 TiO_2 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 TiO_2 são bons adsorventes.

Isawi (2018) preparou membranas de nanocompósitos de poliamida com deposição de filme fino PA-TFC com os aditivos ZnO/TiO_2 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 $(\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{PMAA})\text{-g-PA(TFC)}$, 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, retendo 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, além do fato da membrana ser superhidrofílica, a tornam ideal para dessalinização de águas.

Zarshenas *et al.* (2020) sintetizaram uma membrana de compósito de filme fino de poliamida (PA-TFC) aplicando o nanofilme de TiO₂ 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 L.m⁻².h⁻¹.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 TiO₂ 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 TiO₂-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.

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 para tratar águas residuais oleosas. 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.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

A carga inorgânica utilizada na preparação de membranas híbridos foi o dióxido de titânio, composto químico de cor branca e de baixo custo, sua fórmula é o TiO_2 , com massa molar média de $79,87 \text{ g.mol}^{-1}$. O TiO_2 utilizado tem o código P-25, identificado como Aeroxide® com grau de pureza de 99,5% na forma de pó fino, fornecido pela Evonik Industries Degussa. O TiO_2 quando introduzido em membranas poliméricas atua evitando incrustações e bloqueando a passagem de determinados contaminantes.

4.1.2 Fibra Sintética de Poliamida (PA)

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

4.1.3 Solvente

O ácido fórmico (AF) é um composto orgânico monocarboxílico, sua fórmula molecular é CH_2O_2 , com massa molar média de $46,03 \text{ g.mol}^{-1}$. O AF com 85% de pureza P.A, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a PA e os híbridos para a preparação das membranas.

4.1.4 Sal Inorgânico

O composto inorgânico utilizado como aditivo foi o cloreto de magnésio hexahidratado P.A, sólido cristalino branco ou incolor, de fórmula química $MgCl_2.6H_2O$, com massa molar média de $203,31 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação das Membranas

Antes de iniciar a preparação das membranas, as fibras sintéticas de poliamida, o cloreto de magnésio e seus respectivos híbridos com 1, 3, 5% em peso de TiO_2 foram dissolvidas em ácido fórmico. Portanto, foram preparadas quatro composições todas com a adição de 10% de MgCl_2 , sendo elas: a poliamida pura, a poliamida com 1% de TiO_2 , a poliamida com 3% de TiO_2 e a poliamida com 5% de TiO_2 . As composições estão descritas na Tabela 1 e as quantidades foram baseadas na literatura, estipulando uma solução com 20% de sólidos e 80% do solvente.

As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,3 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente, no caso água, na temperatura ambiente (25 °C), observada pela medição realizada em um termômetro, de forma que as placas ficassem completamente submersas.

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

Membranas	% TiO_2	AF (g)	PA (g)	TiO_2 (g)
PA pura/ MgCl_2	0	80	20,0	-
PA/1% TiO_2 / MgCl_2	1	80	19,8	0,2
PA/3% TiO_2 / MgCl_2	3	80	19,4	0,6
PA/5% TiO_2 / MgCl_2	5	80	19,0	1,0

Fonte: O autor (2021)

A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e posteriormente, a mesma foi submersa 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 efetivamente fosse realizado o ensaio. Enquanto que, as membranas utilizadas para as demais caracterizações foram secas à temperatura de 25 °C e umidade relativa de 50%. O objetivo do armazenamento das membranas para realização das medidas de fluxo foi para evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes para a secagem em água por possuir uma maior tensão superficial.

4.3 Caracterizações dos Materiais

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

O TiO₂ na forma de pó branco e todas as membranas na forma de filmes finos foram caracterizados qualitativamente por DRX, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 30 mA, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) do Centro de Ciência e Tecnologia - CCT da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As amostras foram submetidas a ângulos do feixe de raios-x, no intervalo de 1,5-30°, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal (SOUZA SANTOS, 1989).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM da UAEMa do CCT da UFCG. As análises de MEV foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan-Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal de todas as membranas obtidas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, para assim evitar sua deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro no Metalizador Shimadzu-IC-50, utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos.

4.3.3 Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato das membranas foi realizada em um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da gota foi captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana na forma de filme fino plano. O ângulo de contato foi definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Os ângulos de contato foram realizados no LDM da UAEMa/UFCG.

4.3.4 Medidas de Fluxo

Para os ensaios de medidas de fluxo contínuo da água e do efluente, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular, conforme apresentada na Figura 8 acoplada a um sistema de filtração, que foi utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade na pressão de 1,0 bar. As coletas do permeado foram realizadas de 1 em 1 minuto, por um período total de 1 hora para cada membrana totalizando 60 coletas.

Figura 8 - Sistema de filtração para coleta do permeado.



Fonte: O autor (2021)

A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo de todas as membranas obtidas. O desempenho da membrana pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para as membranas com $MgCl_2$ de PA pura e PA com 1, 3 e 5% de TiO_2 foi determinado através da Equação 1:

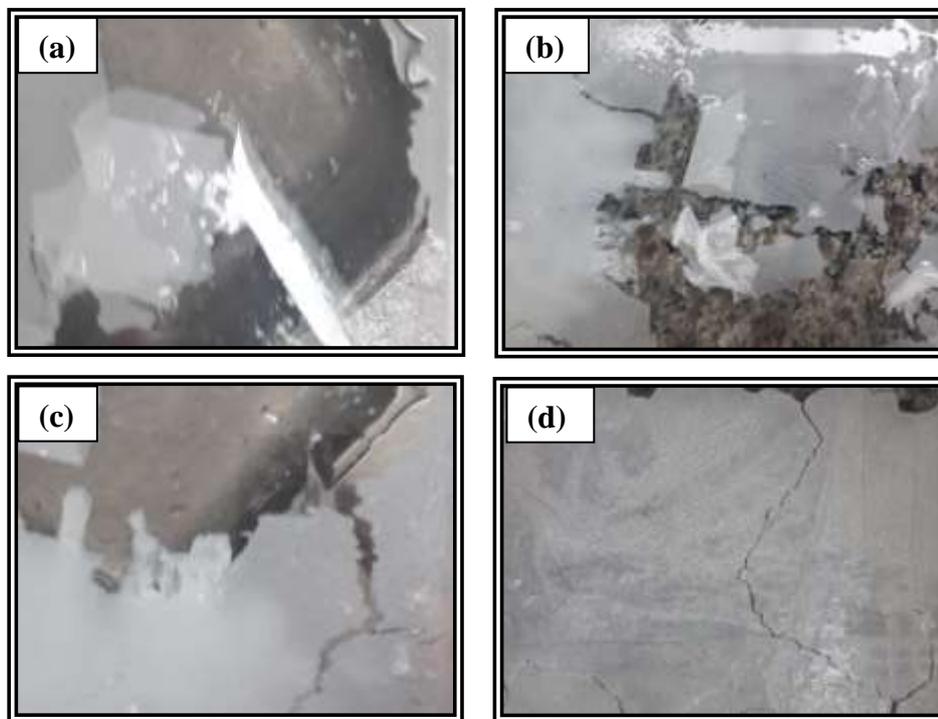
$$J = \frac{\text{Volume do permeado (L)}}{\text{Área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{Tempo (h)}} \quad (1)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização no Percentual dos Materiais

As variações realizadas no percentual da fibra de PA (10, 15, 20 e 25%) e do AF (90, 85, 80 e 75%), sob agitação constante, um tempo de reação pré-determinado de 24 h e aquecimento de 50 °C podem ser visualizadas na Figura 9. E nessas mesmas condições, sem aquecimento, podemos observar as fotos na Figura 10.

Figura 9 - Fotos das membranas obtidas sob agitação e com aquecimento (50 °C), variando o PA/AF: (a) 10%PA/90%AF, (b) 15%PA/85%AF, (c) 20%PA/80%AF e (d) 25%PA/75%AF.

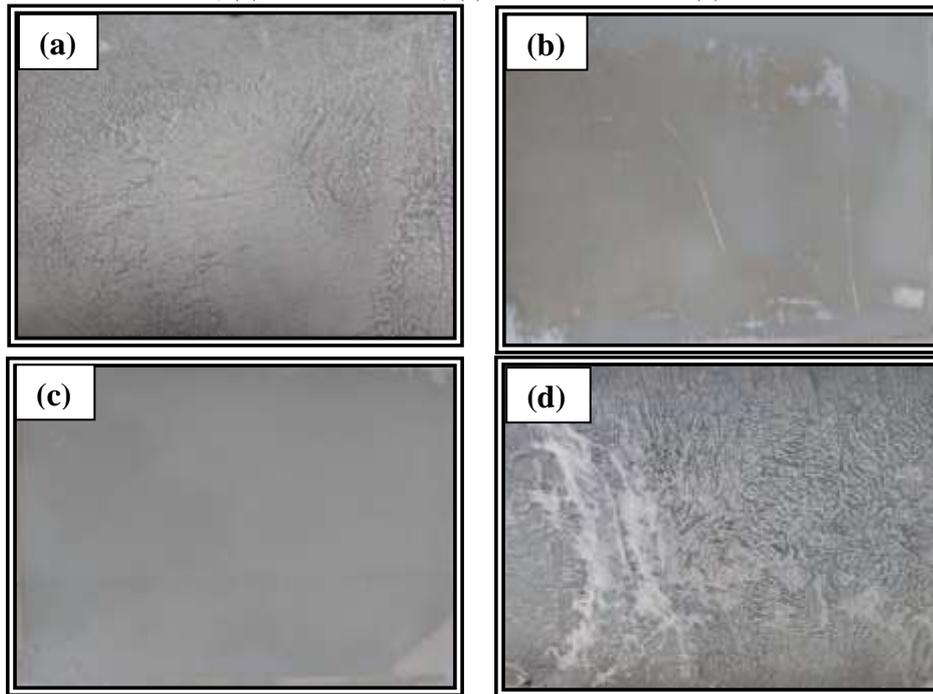


Fonte: O autor (2021)

A partir das fotos na Figura 9 foi verificada que não foi possível obter as membranas, devido à fibra sintética de PA, já ter passado por um histórico térmico na etapa de sua obtenção na indústria, e quando ocorreu à solubilização da PA com o AF, independente das variações nos seus percentuais ocorreu diminuições das suas viscosidades, provavelmente devido ao aquecimento, impossibilitando a formação das mesmas. Na Figura 9, foi constatada que os percentuais da fibra de PA (10, 15 e 25%) e do AF (90, 85 e 75%), sob agitação constante e no tempo de reação pré-determinado de 24 h, acarretaram em defeitos visuais na superfície destas membranas. Enquanto que, a foto da membrana com o percentual de

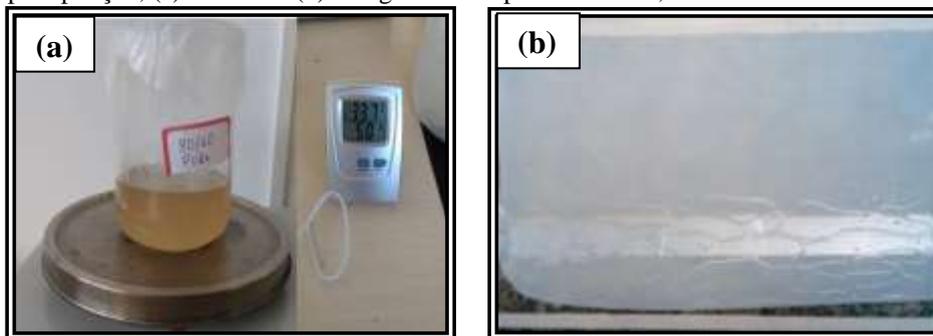
20%PA/80%AF sem aquecimento (Figura 10) foi observado pela análise visual praticamente à ausência de defeitos, sendo a composição escolhida para a obtenção dos híbridos. A Figura 11 ilustra as etapas de preparação da solução e a obtenção da membrana com 20%PA/80%AF até a sua secagem total em temperatura ambiente.

Figura 10 - Fotos das membranas obtidas sob agitação e sem aquecimento, variando o PA/AF: (a) 10%PA/90%AF, (b) 15%PA/85%AF, (c) 20%PA/80%AF e (d) 25%PA/75%AF.



Fonte: O autor (2021)

Figura 11 - Fotos da membrana com 20%PA/80%AF, sob agitação e sem aquecimento: (a) preparação, (b) precipitação, (c) retirada e (d) secagem na temperatura de 33,7 °C e umidade do ar de 50%.



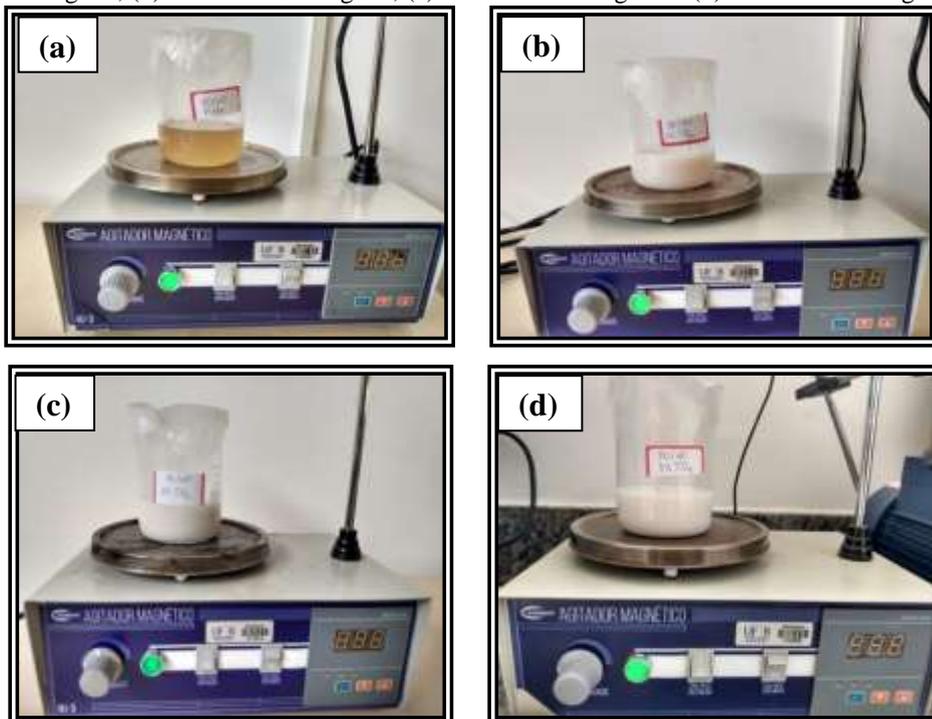


Fonte: O autor (2021)

Diante do exposto, a composição de 20%PA/80%AF (Figura 10 (c) e Figura 11) foi escolhida para a preparação da membrana de PA pura e das membranas híbridas, adicionando 10% de $MgCl_2$ e 1, 3, 5% em peso de TiO_2 na preparação das soluções. A escolha de 10% de $MgCl_2$ foi baseada na literatura de Medeiros (2014). Além disso, a introdução do $MgCl_2$ e do TiO_2 foi para atuarem como agente porogênico na formação de poros. As composições foram descritas na Tabela 1 da metodologia do trabalho.

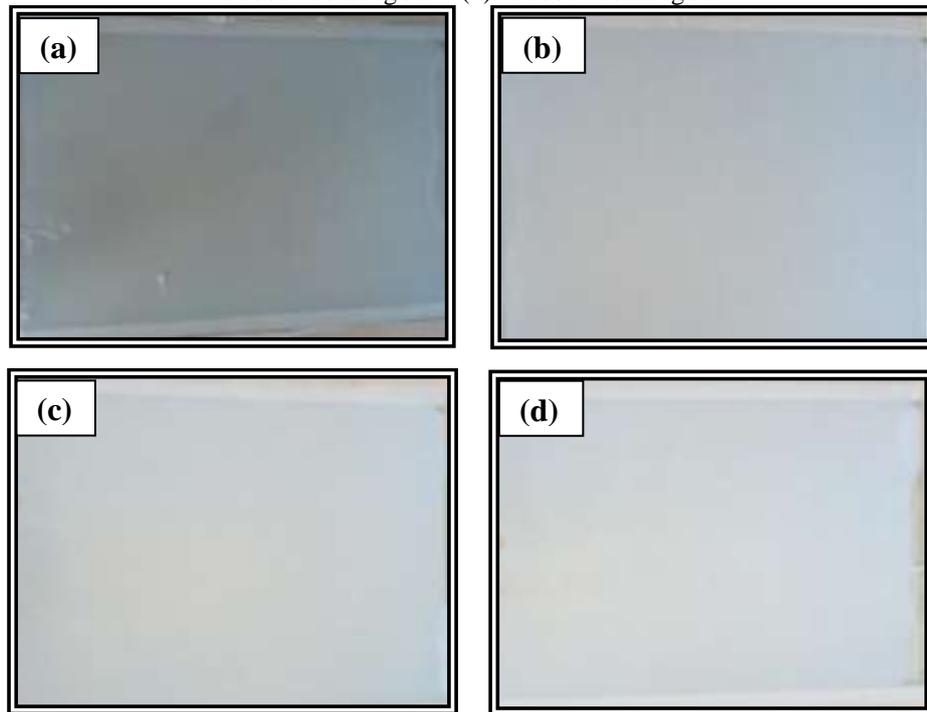
A Figura 12 apresenta a preparação das soluções, para obtenção das membranas. E a Figura 13 ilustra as fotos das membranas de PA pura/ $MgCl_2$ e híbridas de PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e PA/5% $TiO_2/MgCl_2$.

Figura 12 - Fotos da preparação das soluções das membranas, sob agitação por 24 horas: (a) PA pura/ $MgCl_2$, (b) PA/1% $TiO_2/MgCl_2$, (c) PA/3% $TiO_2/MgCl_2$ e (d) PA/5% $TiO_2/MgCl_2$.



Fonte: O autor (2021)

Figura 13 - Fotos das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/MgCl₂, (b) PA/1% TiO₂/MgCl₂, (c) PA/3% TiO₂/MgCl₂ e (d) PA/5% TiO₂/MgCl₂.



Fonte: O autor (2021)

Na Figura 13, foi possível observar a obtenção das membranas praticamente sem defeitos, além disso, na foto da membrana de PA pura/MgCl₂, Figura 13 (a), foi visto um aspecto mais opaco. Enquanto que, nas fotos das membranas de PA/1%TiO₂/MgCl₂, PA/3% TiO₂/MgCl₂ e PA/5% TiO₂/MgCl₂, Figuras 13 (b), (c) e (d), respectivamente, foi visualizado um aspecto branco leitoso, e esse aspecto mais esbranquiçado ficou mais evidente com o aumento do percentual de TiO₂, por se tratar de um composto inorgânico de cor branca.

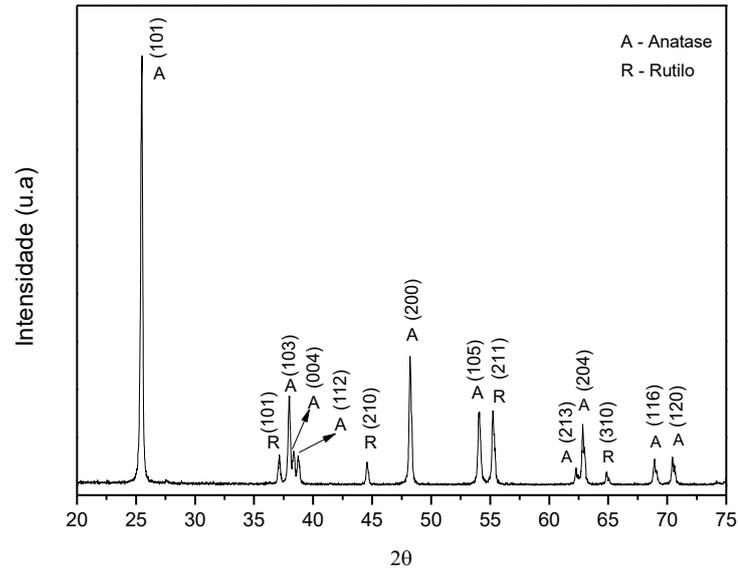
5.2 Caracterização do TiO₂

5.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Por difração de raios-X, foi possível identificar as fases e planos cristalinos da amostra, como pode ser visto na Figura 14. De acordo com o difratograma ilustrado na Figura 8, pode-se observar que as fases cristalinas características do TiO₂ foram anatase e rutilo. Os picos de difração característicos da fase anatase do TiO₂ são $2\theta = 25,4^\circ; 37,9^\circ; 38,4^\circ; 38,7^\circ; 48,3^\circ; 54,0^\circ; 62,2^\circ; 62,9^\circ; 68,8^\circ; 70,5^\circ$ e dos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (213), (204), (116) e (220), respectivamente. Também no padrão DRX, foram visualizados picos característicos da fase rutilica TiO₂ a $2\theta = 37,8^\circ; 44,5^\circ; 55,5^\circ; 64,8^\circ$ e planos cristalinos (101), (210), (211) e (310), respectivamente (SOLTANI e ENTEZARI,

2013). Portanto, as amostras prevaleceram na fase anatase, confirmando que o material utilizado como fonte de TiO_2 foi o Degussa P25, que consiste de 70% de anatase e 30% de rutilo (GALDINO *et al.*, 2014).

Figura 14 - Difratoograma DRX do TiO_2 .



Fonte: O autor (2021)

4.3 Caracterização das Membranas

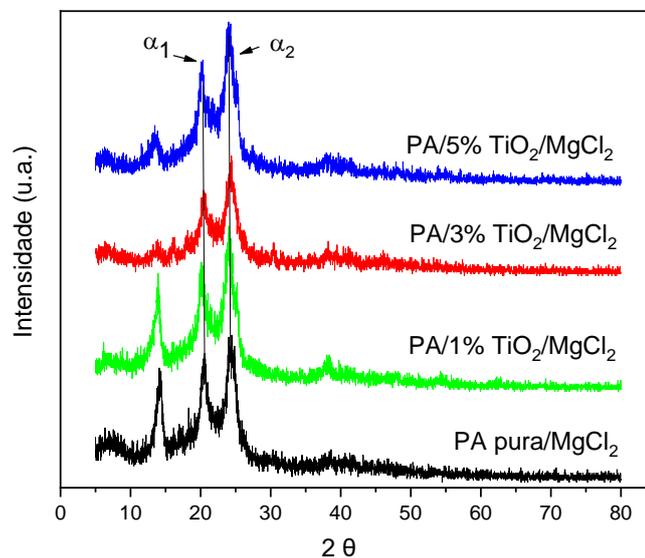
5.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 15 apresenta os difratogramas de DRX das membranas com MgCl_2 de poliamida pura e de seus respectivos híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 . Nos difratogramas das membranas, pode-se notar a presença de dois picos de maior intensidade cujos valores são aproximadamente de $2\theta=21^\circ$ (α_1) e $2\theta=24^\circ$ (α_2), referente aos planos cristalinos em (200) e (002)/(202), respectivamente, para todas as composições dos híbridos preparados com poliamida. A aparência de ambos os picos se deve à formação da fase cristalina característica das poliamidas, denominadas fases α_1 e α_2 . Na literatura, esses planos cristalinos também foram observados Rhe e White (2002), Fornes e Paul (2003) e Xie *et al.*, (2005).

Verifica-se também ainda na Figura 15 que houve uma reflexão em todos os difratogramas em torno de $2\theta = 14^\circ$, que corresponde à fase γ do polímero, podendo estar relacionado à recristalização da poliamida como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico, além disso, por se tratar de um resíduo industrial, a fibra de poliamida também já passou por um histórico térmico. Verificou-se que com a adição de 3% e 5% em peso de TiO_2

na PA, ocorreu a deflexão do pico referente a fase γ da PA, com o aumento no percentual de dióxido de titânio a precipitação da membrana aconteceu de forma mais rápida, como a fase γ na poliamida é menos estável, é possível que tenha se convertido parcialmente na fase cristalina α . Além disso, foi constatado um pico discreto em aproximadamente $2\theta=38^\circ$ na membrana híbrida com 1% de TiO_2 , referente ao plano cristalino (101) da fase rútilica do TiO_2 . Nas composições com 3 e 5% em peso de TiO_2 foi notada a ausência de bandas características do dióxido de titânio. De maneira geral, analisando as membranas de PA pura e seus híbridos, foi possível observar que a fase cristalina predominante é a alpha (α).

Figura 15 - DRX das membranas de PA pura/ MgCl_2 e híbridas: PA/1% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$, PA/3% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$ e PA/5% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$.



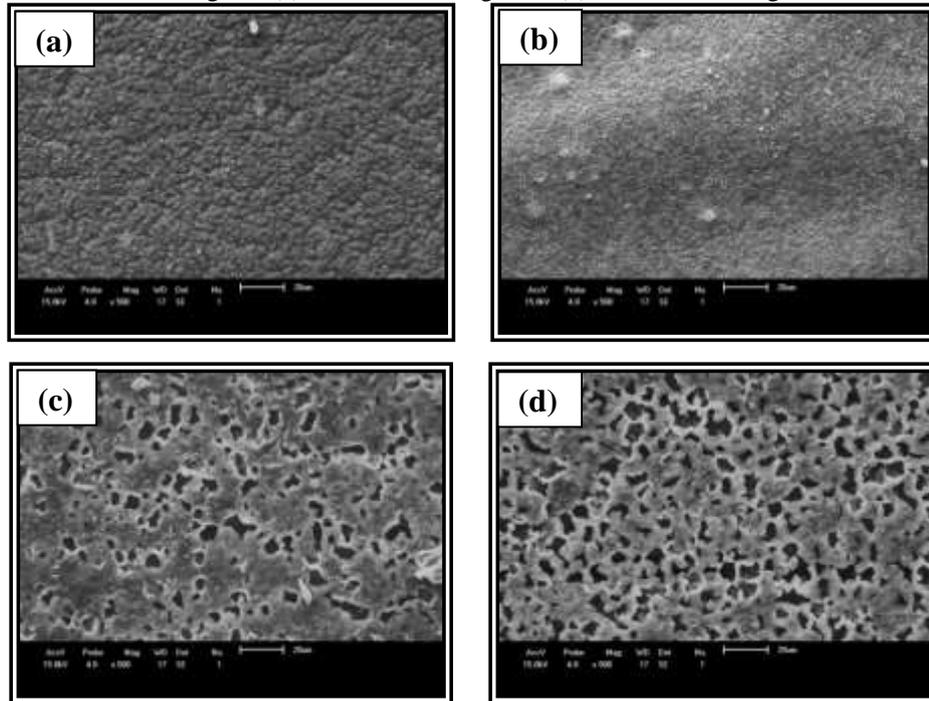
Fonte: O autor (2021)

5.3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 e 17 apresentam as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e seção transversal das membranas de PA pura/ MgCl_2 , PA/1% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$, PA/3% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$ e PA/5% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$. As imagens foram obtidas com um aumento na superfície de topo de 500 vezes, enquanto que na seção transversal foram obtidas com um aumento de 300 vezes. Por meio das fotomicrografias da superfície, pode-se verificar que a membrana de PA pura, Figura 16 (a), apresenta uma estrutura densa com o aumento utilizado. É possível verificar que as membranas de PA com 1, 3 e 5% de TiO_2 , Figuras (b), (c) e (d), apresentam uma estrutura porosa com poros de formato esférico e alongados, com distribuição uniforme e tamanho variados. As membranas apresentam partículas brancas

presentes na superfície de topo que pode está relacionada à nanopartículas de TiO_2 , porém tal afirmação só pode ser comprovada por meio da análise qualitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com o intuito de identificá-las.

Figura 16 - MEV da superfície de topo das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/ MgCl_2 , (b) PA/1% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$, (c) PA/3% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$ e (d) PA/5% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$.



Fonte: O autor (2021)

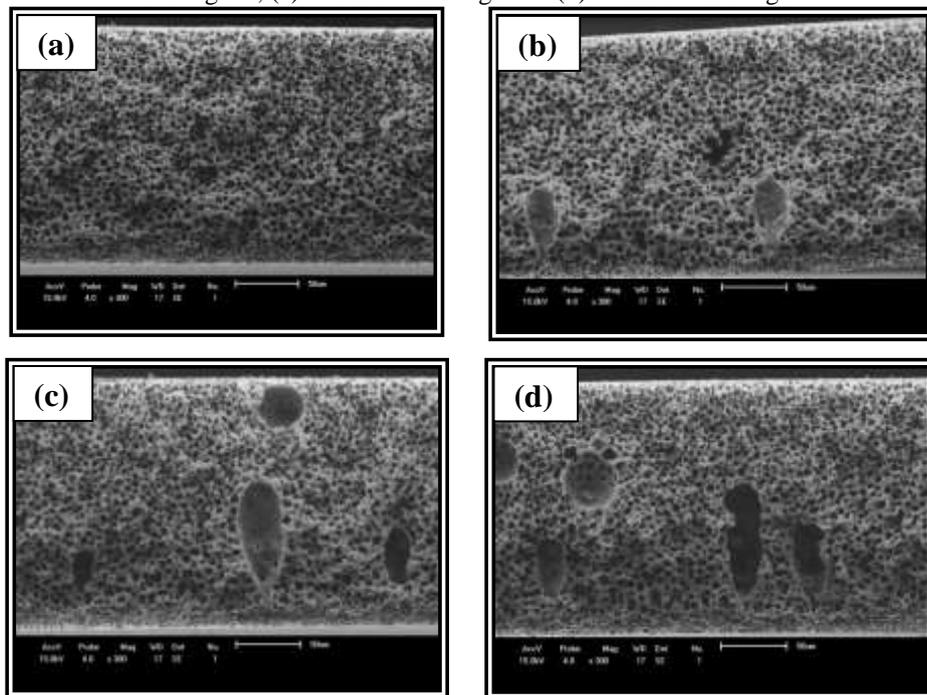
Nas fotomicrografias obtidas por MEV das Figuras 16 e 17 foram observadas membranas assimétricas com uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior e uma camada porosa na parte inferior. Na seção transversal, ainda é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, com poros de formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira uniforme. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana. Este resultado também foi verificado por Polleto *et al.* (2010) e Nikkola *et al.* (2014).

Pode-se verificar que na etapa de solubilização para a obtenção da membrana de PA pura, ocorreram interações específicas entre estes compostos orgânicos polares por apresentarem semelhança química e estrutural, facilitando a dissolução da PA no AF à temperatura ambiente. Na etapa de exposição da membrana antes da precipitação, iniciou-se a evaporação do solvente volátil, favorecendo o aumento da concentração da PA na superfície da membrana. Esta característica também foi verificada por Cheng *et al.* (2006) e Lin *et al.* (2006).

Na etapa da troca do solvente (AF) pelo não-solvente (água), é importante destacar que a membrana de PA pura, levou um tempo mais prolongado para a sua precipitação completa, se comparado com a obtenção das membranas híbridas com 1, 3 e 5% de TiO_2 . Esta precipitação mais lenta influenciou diretamente na obtenção de uma estrutura de células mais fechada, com poros muito pequenos ou pouca quantidade destes presentes na superfície de topo. Este resultado está de acordo com o reportado por Leite *et al.* (2010), Kong *et al.* (2011) e Ma *et al.* (2012).

A redução dos movimentos segmentais da PA provocou formação de uma barreira, impedindo a difusão do solvente e não-solvente por este caminho, permitindo que esta troca e precipitação da membrana ocorresse preferencialmente e de forma mais rápida, pelas laterais e pela parte inferior da membrana. Portanto, este processo resultou na formação de uma estrutura com poros interconectados de formato esférico e bem distribuídos provenientes da camada porosa, mostrada ao longo de sua seção transversal. Este efeito também foi reportado por Medeiros *et al.* (2017a).

Figura 17 - MEV da seção transversal das membranas polimérica e híbridas: (a) PA pura/ MgCl_2 , (b) PA/1% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$, (c) PA/3% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$ e (d) PA/5% $\text{TiO}_2/\text{MgCl}_2$.



Fonte: O autor (2021)

A adição de 1, 3 e 5% em peso de TiO_2 na membrana de PA (Figura 16) provocou uma modificação morfológica na sua superfície, apresentando uma estrutura com poros mais abertos e em maior quantidade. Além disso, a adição de partículas de TiO_2 favoreceu a

obtenção de membranas microporosas e sua aplicação em processos de microfiltração. A adição de partículas de TiO_2 em membranas também foi mencionada por Tayefeh *et al.* (2015), Dinari e Haghghi (2017) e Zarshenas *et al.* (2020).

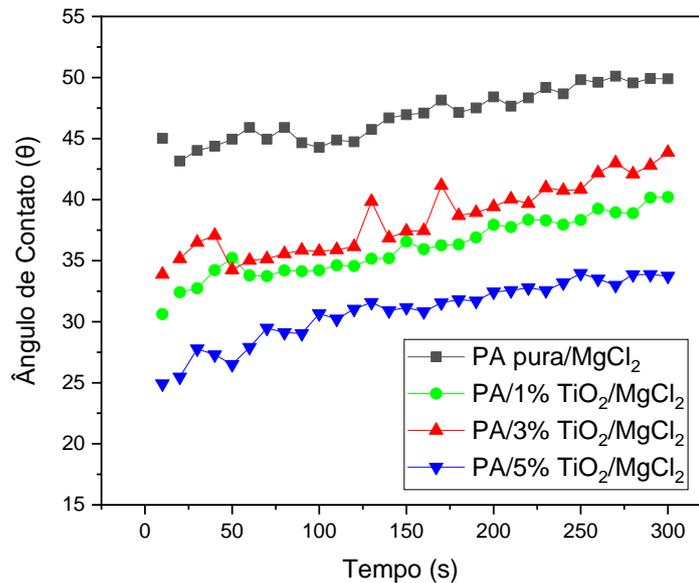
Para todas as seções transversais (Figura 16), observou-se a formação de macrovazios com o formato de *fingers*. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução polimérica. Este comportamento foi verificado no interior da camada porosa, e ocorreu provavelmente em virtude de uma precipitação mais lenta na obtenção destas membranas. Este fato também foi retratado por Leite *et al.* (2012), que realizaram um estudo morfológico sobre a PA, constatando que a diminuição da resistência mecânica da membrana está associada com a presença de estruturas esponjosas e regiões que tenham macrovazios.

5.3.3 Ângulo de Contato

A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos e também avaliar a molhabilidade da superfície, o que depende da composição química da superfície, da rugosidade e da porosidade. O teste de ângulo de contato baseou-se na observação do ângulo formado entre o plano adjacente à gota da água e a superfície das membranas de PA pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% em peso de TiO_2 , permitindo avaliar as características da superfície da membrana no líquido utilizado. Após determinar visualmente o ângulo formado, classificou-se a superfície das membranas, de acordo com Yuan e Lee (2013). Os resultados obtidos para os ângulos de contato podem ser observados nas Figuras 12 e 13.

A Figura 18 ilustra as variações dos ângulos de contato das membranas com MgCl_2 de PA pura e híbridas com 1, 3 e 5% em peso de TiO_2 ao longo de 300s em relação à superfície da membrana. O comportamento do ângulo de contato (θ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total; para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; para $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é hidrofóbica, o líquido não molha o sólido; para $\theta = 180^\circ$, a superfície é muito hidrofóbica, o líquido não apresenta molhabilidade de acordo com Medeiros *et al.* (2017b), Bastos (2010) e Luz *et al.* (2008).

Figura 18 - Ângulo de contato das membranas de PA pura/MgCl₂ e híbridas: PA/1% TiO₂/MgCl₂, PA/3% TiO₂/MgCl₂ e PA/5% TiO₂/MgCl₂.

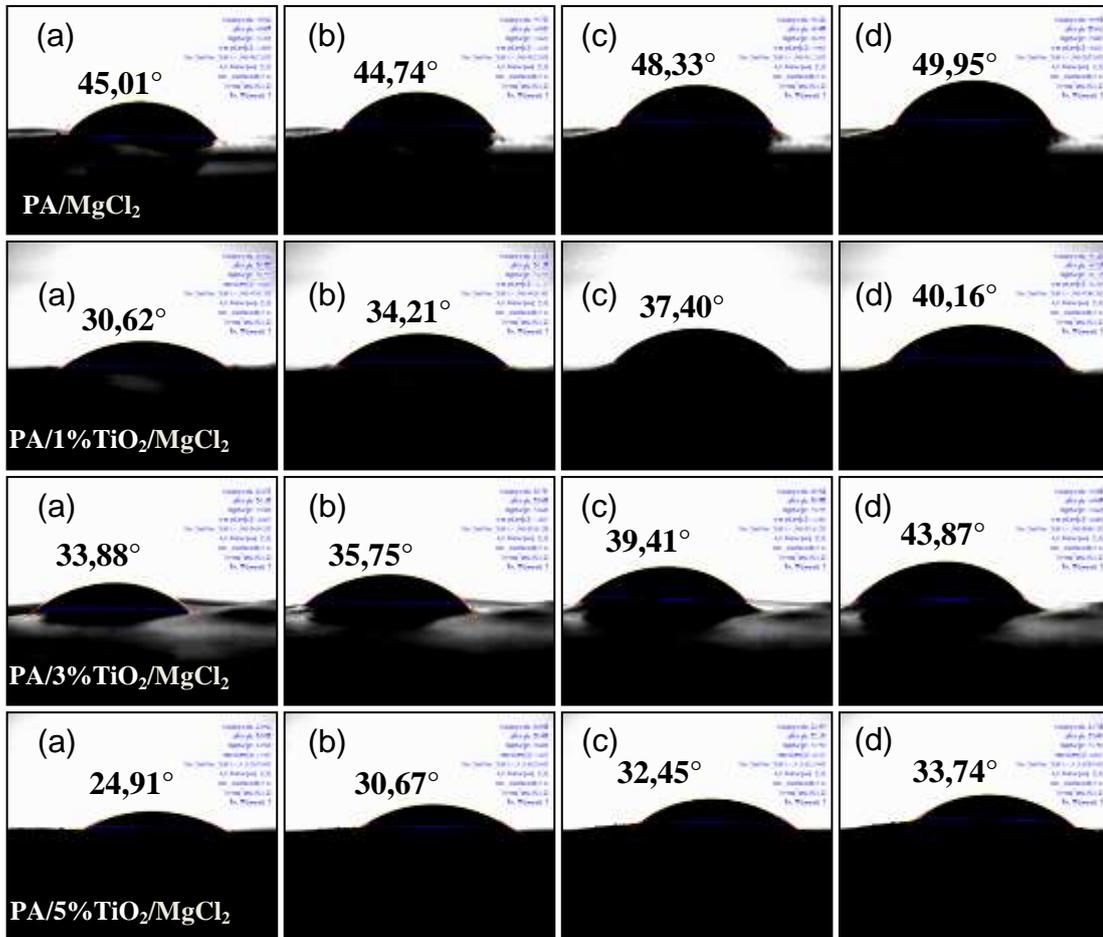


Fonte: O autor (2021)

Analisando a Figura 18, verificou-se que o ângulo de contato com água sobre a superfície da membrana diminuiu com a adição de TiO₂. O ângulo de contato médio da membrana de PA pura foi de 46,91° e foi ligeiramente reduzido para 30,81°, após a adição de 5% de nanopartículas de TiO₂. A adição de TiO₂ torna a área superficial da membrana mais porosa, como visto nas fotomicrografias, facilitando a absorção de água e, conseqüentemente, aumentando a propriedade hidrofílica da membrana que é uma das características mais importantes para uma membrana de microfiltração.

Para confirmar a maior hidrofílicidade dos híbridos, o ângulo dinâmico foi avaliado. A medição do ângulo de contato foi determinada a cada 10 segundos. A Figura 19 ilustra os valores dos ângulos de contato e as imagens com água nos tempos de 10s, 100s, 200s e 300s coletados nas membranas durante o teste. A primeira medida do ângulo de contato com a água destilada é em 10s, quando mede o grau de hidrofílicidade das membranas, enquanto os tempos subsequentes de 100s, 200s e 300s foram realizados para confirmar esta propriedade de absorção de água, devido às características intrínsecas e individuais de cada material (poliamida, TiO₂ e sal inorgânico). As membranas apresentaram superfície hidrofílica, tendo em vista que todos os ângulos estão no intervalo: $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$.

Figura 19 - Ângulo de contato das membranas de PA pura/MgCl₂ e híbridas: PA/1% TiO₂/MgCl₂, PA/3% TiO₂/MgCl₂ e PA/5% TiO₂/MgCl₂; nos tempos: a)10s; b)100s; c)200s; d)300s.



Fonte: O autor (2021)

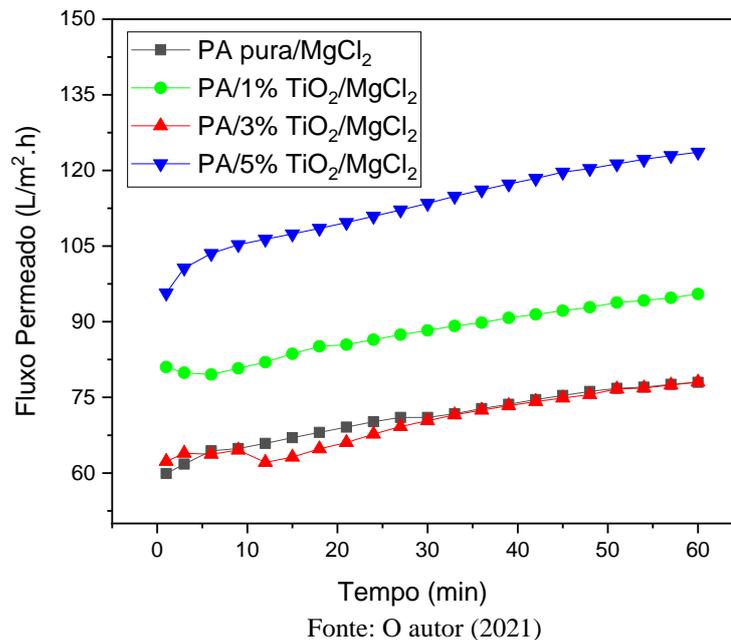
De maneira geral, apesar da hidrofiliicidade da membrana de PA pura com MgCl₂, a adição de TiO₂, aumentou a hidrifilicidade na superfície das membranas híbridas, sendo maior para a membrana que contém 5% em peso TiO₂ que apresentou ângulos de contato mais baixos. O mesmo comportamento foi observado por Kusworo *et al.* (2020) que avaliou membranas híbridas de polisulfona/TiO₂; por Bergamasco *et al.* (2019) que modificaram a superfície de uma membrana de poliamida comercial com nanopartículas de TiO₂; e por Kedchaikulrat *et al.* (2020) que avaliou o efeito de aditivos coloidais de TiO₂ na formação de membranas de poliamida e híbridas.

5.3.4 Medidas de Fluxo

A Figura 20 apresenta as curvas das medidas de fluxo feitas com água para todas as membranas de PA pura e PA com 1, 3 e 5% em peso de TiO₂ a uma pressão de 1,0 bar. De

um modo geral, para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de permeado é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão que é de 1,0 bar. Além disso, nesses processos a maior contribuição está relacionada à parcela convectiva, representando a quantidade de soluto que atravessa a membrana (por unidade de área e de tempo) devido ao fluxo do próprio solvente que é a água.

Figura 20 - Fluxo de água destilada das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de TiO₂, na pressão de 1,0 bar.



De maneira geral, o fluxo de água destilada para as membranas com MgCl₂ de PA/TiO₂ foi superior ao fluxo obtido pela membrana de PA pura, confirmando o aumento no tamanho dos poros da superfície dos híbridos, visualizado também por MEV, e além disso, o TiO₂ por ser um material hidrofílico facilitou o aumento na absorção de água pelas membranas híbridas. As análises de ângulo de contato, também corroboraram com esses resultados, pois de maneira geral o aumento na hidrofiliabilidade da superfície das membranas híbridas proporcionou um aumento na permeação e fluxo dessas membranas se comparado com a membrana de poliamida pura.

As medições de fluxo do permeado com água destilada para todas as membranas evidenciam um aumento do fluxo com o tempo. Normalmente o esperado seria a diminuição do fluxo e, após um tempo a estabilidade deste, devido a uma compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou a um possível inchaço nas membranas, entretanto, a explicação para tal fenômeno seria devido ao aumento gradativo na temperatura da água, que

chegou a uma temperatura em torno de 57 °C no sistema de filtração, resultando em um aumento do fluxo de permeado, como pode ser visto na Figura 18. Isto provavelmente aconteceu devido ao aumento da temperatura ter dilatado os poros superficiais presentes, favorecendo o aumento no fluxo de água dessas membranas.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que foi possível obter membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases, dando uma aplicação as fibras de poliamida descartadas pela indústria. Os percentuais dos constituintes e a temperatura de operação utilizada na obtenção das soluções poliméricas influenciaram diretamente na formação das membranas, sendo que as variações de 20%PA, 80%AF e a temperatura ambiente foram as mais adequadas. Por meio dos difratogramas, pôde-se perceber que as fases cristalinas características do TiO_2 foram anatase e rutilo, prevalecendo a anatase como a majoritária. Para o DRX das membranas de PA e de seus híbridos, ficou evidenciado picos em 21° e 24° característicos da poliamida, referentes às fases cristalinas α_1 e α_2 , respectivamente. As fotomicrografias de MEV indicaram uma morfologia assimétrica com a formação de uma pele filtrante e um suporte poroso ao longo de suas seções transversais. A introdução de 1, 3 e 5% de TiO_2 na matriz polimérica resultou em um aumento da quantidade e distribuição dos poros, e este aumento foi diretamente proporcional ao percentual da carga inorgânica. As medidas do ângulo de contato, bem como a determinação da permeabilidade, demonstraram que a hidrofobicidade da membrana aumentou com a adição de TiO_2 na matriz polimérica. Portanto, ficou constatado que estas membranas híbridas podem ser direcionadas para o tratamento de águas e efluentes, utilizando como princípio os processos de microfiltração.

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, p. 45-70, 2018.

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***. 66 p., New Jersey: John Wiley & Sons, 2020.

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.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. 200p., 1ª edição, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

ANNIS, P. A. **Understanding and Improving the Durability of Textiles**. 289p., Woodhead Publishing: WP Limited, Cambridge, UK, 2012.

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

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.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 545p., Second Edition, John Wiley & Sons Inc, 2004.

BASTOS, D. C. **Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF₆**. Tese de D.Sc., CCT/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

BERGAMASCO, R.; COLDEBELLA, P. F.; CAMACHO, F. P.; REZENDE, D.; YAMAGUCHI, N. U.; KLEN, M. R. F.; TAVARES, C. J. M.; AMORIM, M. T. S. P. Self-Assembly Modification of Polyamide Membrane by Coating Titanium Dioxide Nanoparticles for Water Treatment Applications. **Revista Ambiente & Agua**, v. 14, n. 3, p. 1-13, 2019.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, 2ed., Artliber editora Ltda, São Paulo, 2006.

CHENG, L. P.; LIN, D. J. L.; CHANG, C. L.; LEE, C. K. Fine Structure and Crystallinity of Nylon 66 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/Nylon 66 System. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 356-367, 2006.

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.

DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M.; GUPTA, B. DEOPURA, B. L. **Polyesters and Polyamides**. Polyamide Fibers. (Ed.). CRC Press LLC. 609p., Woodhead Publishing, p. 41-61, 2008.

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**. 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, p. 155-184, 2015.

DOMINGUES, Rui Carlos Castro. Desenvolvimento membranas de poli(ácido láctico) para aplicação com Conduíte de Guia Neural. 2017. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em:

<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producaoacademica/tesesdedoutorado/20171/512--85/file>. Acesso em: 1 jul. 2020.

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.

FORNES, TD; PAUL, DR. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 3945-3961, 2003.

GALDINO, A. G. S.; OLIVEIRA, E. M.; MONTEIRO, F. B. F.; ZAVAGLIA, C. A. C. Análise de Ensaio In Vitro do Compósito de 50% HA-50% TiO₂ Fabricados pelo Método da Esponja Polimérica, **Cerâmica**, v. 60, p. 586-593, 2014.

GOHIL, J. M.; RAY, P. A Review on Semi-Aromatic Polyamide TFC Membranes Prepared By Interfacial Polymerization: Potential For Water Treatment And Desalination. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 159-182, 2017.

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

HABERT, A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. Processos de separação com membranas, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ Programa de Engenharia Química, março de 1997.

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

HENDRICKS. D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. 883p., Boca Raton: IWA Publishing, 2011.

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.

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

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, p. 107454, 2022.

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

KEDCHAIKULRAT, P.; VANKELECOM, I. F. J.; FAUNGNAWAKIJ, K.; KLAYSOM, C. Effects of Colloidal TiO₂ and Additives on the Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposite Membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 601, p. 125046, 20 Sep. 2020.

KIRSTEIN, T. **Multidisciplinary Know-How For Smart-Textiles Developers.** 533p., First Edition. Woodhead Publishing:WP Limited, Cambridge, UK, 2013.

KONG, C.; KOUSHIMA, A.; KAMADA, T.; SHINTANI, T.; KANEZASHI, M.; YOSHIOKA, T.; TSURU, T. Enhanced Performance of Inorganic-Polyamide Nanocomposite Membranes Prepared by Metal-Alkoxide-Assisted Interfacial Polymerization. **Journal of Membrane Science**. v.366, p. 382-388, 2011.

KUSWORO, T. D.; ARIYANTI, N.; UTOMO, D. P. Effect of Nano-TiO₂ Loading in Polysulfone Membranes on the Removal of Pollutant Following Natural-Rubber Wastewater Treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101190, 2020.

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.

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.

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H. L. & PAZ, R. A. Membranes from Nylon6/Regional Bentonite Clay. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 784-787, 2010.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; PAZ, R. A. & LIRA, H. L. Abbass Hashim. (Org.). **Advances in Nanocomposite Technology.** Rijeka, Croatia: InTech Publishers, p. 115-130, 2011.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.

Nanocompósitos de PA6 e PA66/argila: Obtenção e Aplicação em Membranas. In: Nanocompósitos Poliméricos - Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas. 1ª Edição - Campina Grande: Edufcg, Cap. 6, v. 1, p. 135-148, 2012.

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.

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.

LIDERFELT, J.; ROYCE, J. Filtration Principles. In: JAGSCHIES, G.; LINDSKOG, E.; ŁĄCKI, K.; GALLIHER, P. (Ed.). **Biopharmaceutical Processing: Development, Design, and Implementation of Manufacturing Processes**. Amsterdam: Elsevier, p. 279-293, 2017.

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. J.; CHANG, C. L.; LEE, C. K.; CHENG, L. P. Fine Structure and Crystallinity of Porous Nylon 66 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/ Nylon 66 System. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 356-367, 2006.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Review Article: Use of the Wettability in the Investigation of the Corrosion Behaviour of the Refractory Materials. **Ceramica**, vol. 54, no. 330, p. 174-183, 2008.

MA, N.; WEI, J.; LIAO, R.; TANG, C. Y. Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Enhanced Performance for Forward Osmosis. **Journal of Membrane Science**. v. 405-406, p. 149-157, 2012.

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, p. 3-42, 2015.

MATSUURA, T. **Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes**. 480 p., 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 1993.

MCINTYRE, J. E. **Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin**. 309p., First published, Woodhead Publishing Ltda and CRC Press LLC, 2005.

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

MEDEIROS, K. M. **Membranas Microporosas Híbridas de Poliamida Aplicadas no Tratamento de Emulsões Oleosas da Indústria Petrolífera**. 185p. Tese (Doutorado em

Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2014.

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, p. 308-316, 2017a.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. de L.; LIMA, D. de F.; LIMA, C. A. P. Membranas Microporosas Híbridas Assimétricas: Influência da Argila na Morfologia das Membranas. **Revista Materia**, v. 22, n. 2, p. 1-13, 2017b.

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.

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, p. 205-238, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 363p., Netherlands. Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 1996.

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.

NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membrane Using Atomic Layer Deposition Method. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 174-180, 2014.

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

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, p. 15-36, 2019.

POLETTI, P.; DUARTE, J.; THÜRMER, M. B.; ZENI, M. Estudo de Membranas de Poliamida Preparadas pelo Método de Inversão de Fases a partir do Sistema Ternário Água/Ácido Clorídrico/Poliamida66. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. v. 11, n. 7, p. 550-557, 2010.

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

RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal Structure, Morphology, Orientation, and Mechanical Properties of Biaxially Oriented Polyamide 6 Films. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5903-5914, 2002.

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.

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

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, p. 285-330, 2018.

SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operations**. 296p., Elsevier Science & Technology Books, 2006.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and Photocatalysis of Methylene Blue By Ferrite Bismuth Nanoparticles under Sunlight Irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, 197-203, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 408 p., 1989.

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.

WARDMAN, R. H. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. 377p., First Edition, John Wiley & Sons Ltd, Cambridge, UK, 2018.

WIEBECK, H.; HARADA, J. Plásticos de engenharia. São Paulo: Artlibre Editora, 97 2005.

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

XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of Processing History and Annealing on Polymorphic Structure of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5417-5427, 2005.

YUAN, Y. & LEE, T. R. 2013. **Surface Science Techniques**. Springer Series in Surface

Sciences 51, DOI 10.1007/978-3-642-34243-1_1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

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, article 114342, 2020.

ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANGA, Q.; ZHANGA, J. Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**, v. 5115, n. 34, p. 5115-5117, 2009.