

Estudios preliminares del transporte de rojo 40 a través de una membrana híbrida

Preliminary study on the transport of red 40 through hybrid membrane

Páez-Hernández, M. E.; Rodríguez, J. A.; Ibarra, I. S.; Camacho-Mendoza, R. L.; Pérez-Silva, I.

M. E. Páez-Hernández

paezh@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

J. A. Rodríguez

josear@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

I. S. Ibarra

israel_ibarra@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

R. L. Camacho-Mendoza

rosa_camacho@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

I. Pérez-Silva

iperez@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

ISSN-e: 2007-6363

Periodicidad: Semestral

vol. 8, núm. 15, 112-116, 2020

sitioweb@uaeh.edu.mx

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/595/5953115008/>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

Resumen: El desarrollo de membranas híbridas ha ganado un especial interés debido a su bajo consumo de energía y adaptabilidad a diferentes medios. La adición de diferentes tipos de compuestos semejantes al óxido de zinc le proporciona adicionalmente una gran selectividad, estabilidad y resistencia al ensuciamiento lo cual permite mejorar los procesos de separación. Es por eso que el propósito del presente trabajo es evaluar cómo influyen algunos parámetros tales como el pH en la fase de alimentación y la naturaleza de la fase de descarga en el proceso de transporte del colorante rojo 40 mediante la utilización de una membrana híbrida de acetato de celulosa con partículas de óxido de zinc. Esto debido a que el rojo 40 es un colorante azoico y cromogénico ampliamente utilizado en la industria textil. Considerando todo lo anterior, la membrana híbrida se probó en una solución sintéticas en donde mostró su utilidad para la recuperación del colorante.

Palabras clave: Rojo 40, membrana, híbrida, recuperación, acetato de celulosa.

Abstract: Development of hybrid membranes has gained special interest due to their low energy consumption and adaptability to different media. Different compounds to the same zinc oxide can adds selectivity, stability and resistance to fouling, which makes it possible to improve the separation processes. This work evaluates the influence of some parameters such as the pH in the feeding phase, nature of the discharge phase and amount of zinc oxide particles inside of hybrid acetate membrane. This is necessary because red 40 is an azo and chromogenic dye used in the textile industry. Considering the above, the hybrid membrane was tested in a synthetic solution where it was found to be useful for the recovery of the dye.

Keywords: Red 40, membrane, hybrid, recovery, cellulose acetate.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos que involucran el uso de membrana se han vuelto muy populares debido a su simplicidad, bajo consumo de energía y una alta y selectiva eficiencia de separación. Dichos procesos se basan en el principio de que, dependiendo del tamaño de poro de la membrana son capaces de separar sustancias específicas presentes en el efluente (Khatri, 2015). Sin embargo, estos procesos no son totalmente selectivos por lo cual, las membranas se han modificado con diversos compuestos químicos de tal manera que han surgido diversos tipos de membranas tal como membranas composite, membranas líquidas y membranas híbridas por citar solo algunas.

De las anteriores, el uso de membranas híbridas ha ganado especial interés a partir del año 2000, ya que su uso brinda diversos beneficios tanto en la selectividad, como al medio ambiente y el uso de energía, ya que los sistemas híbridos permiten obtener mejores resultados en cuanto a rendimiento, eficiencia de eliminación, menor tendencia al ensuciamiento, etc. (Ang et al., 2015)

Las membranas híbridas se generan por la combinación de las diferentes características básicas de los materiales orgánicos e inorgánicos de los cuales se compone, lo cual le proporciona excelentes propiedades térmicas, de separación, resistencia química y adaptabilidad a los ambientes hostiles (Yang y Wang 2006).

La adición de óxidos de un metal hidrofílico de ZnO, Al₂O₃, TiO₂, zeolita entre otros, este tipo de membranas tiene como objetivo principal aumentar la permeabilidad del agua y la resistencia al ensuciamiento ya que ayudan a mejorar la estabilidad mecánica y térmica de las membranas poliméricas, reduciendo el impacto negativo de compactación y calor sobre permeabilidad de membrana (Qu et al. 2013). Por ejemplo, Wang et al. (2009), utilizó una membrana de acetato de celulosa con partículas de Al₂O₃ y ZnO para la separación de mezclas de metil -Ter-butyl-éter (MTBE) en metanol; Yang et al. (2009) investigaron las propiedades de una membrana híbrida de quitosano con TiO₂ para la pervaporación de etanol; Li et al. (2012) desarrollaron membranas híbridas con ZrO₂ y Al₂O₃ para la pervaporación de acetona mientras que Jiang realizó la separación de una mezcla de agua/ isopropanol mediante membranas de Matrimid 5218 con MgO (Jiang et al., 2007).

En algunos estudios, se ha observado que existe una interacción entre diversos analitos y las partículas de los óxidos utilizados en la elaboración de las membranas híbridas, por lo que en el presente trabajo se caracterizó y evaluó una membrana de acetato de celulosa con partículas de óxido de zinc que permita el transporte del colorante rojo 40. El colorante rojo 40, rojo allura o sal disódica del ácido 6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4sulfo-fenil)azo]-2-naftalen-sulfónico (Figura 1), es un colorante azoico que se encuentra dentro de las 12 clases de grupos cromogénicos de colorantes más utilizados en la industria textil (Tony, 2009).

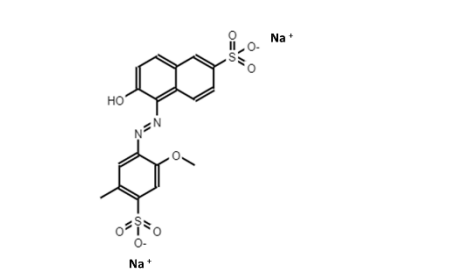


FIGURA 1
Estructura del colorante rojo 40
(Dotto et al., 2013)

Este al igual que el resto de los colorantes azoicos son utilizados debido a su bajo precio, alta efectividad y buena estabilidad lo que lo vuelve uno de los contaminantes más peligrosos contenidos en las aguas residuales, ya que su permanencia y alta toxicidad (son carcinógenos y mutagénicos) puede amenazar la salud

de los organismos vivos, por lo que es de suma importancia contar con diversas alternativas que permitan el tratamiento de este tipo de contaminantes (Ratna, 2012).

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos e instrumentos

Las soluciones del colorante rojo 40 utilizadas para el proceso de transporte a través de la membrana se realizaron a partir de una muestra comercial. Para la elaboración de la membrana híbrida de ZnO y las soluciones para la fase de alimentación y descarga se utilizó acetato de celulosa (Ma 50,000), *N,N'*-dimetilformamida (ACS), Zn(NO₃)₂·6H₂O y NaOH todos de la marca (Aldrich); mientras que el HCl y NaCl son J.T.Baker. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada con resistividad de 12.2 MΩ·cm (Milli-Q Academic, Millipore)

2.2 Preparación de las partículas de ZnO

Para la obtención de las partículas de ZnO se utilizó la técnica propuesta por Mohammadian et. al. (2018), donde inicialmente 1.3 g de mejorana se ponen en contacto con 15 mL de agua desionizada por 30 min a 50 °C, el extracto de mejorana obtenido fue enfriado a temperatura ambiente y filtrado para su posterior utilización. Posteriormente 2.7 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O se colocaron en 10 mL de agua desionizada por 30 min con 1 mL de extracto de mejorana; una vez transcurrido el tiempo se modificó el pH de la solución hasta 12 con NaOH 2M obteniendo las partículas de ZnO (NP) por precipitación. Las NP formadas fueron separadas por centrifugación y lavadas en repetidas ocasiones con agua y por último con etanol para la eliminación de posibles impurezas obtenidas en el proceso. Para finalizar se lleva a cabo un proceso de secado a 60 °C por 12 h.

2.3 Preparación de las membranas

Inicialmente se preparó una solución polimérica al 10% de acetato de celulosa en *N,N'*-dimetilformamida, con las partículas de ZnO sintetizadas de acuerdo al apartado 2.2. La solución resultante se barrió en un vidrio plano para lograr una membrana de un espesor promedio de 0.1 mm. La membrana híbrida con partículas de ZnO (AC/ZnO) se obtuvo finalmente por inmersión de fases teniendo como baño de coagulación agua desionizada (Yang y Wang, 2006).

La cantidad de ZnO inmovilizado en la membrana fue determinada por energía dispersiva de rayos X (EDS) con un microscopio JEOL JSM-6300

2.4 Determinación de la porosidad de la AC/ZnO

Para la determinación de la porosidad se sumergieron 2 cm² de la membrana AC/ZnO en agua desionizada por un lapso de 24 h a temperatura ambiente, posteriormente la membrana fue secada con un papel filtro y pesada (*W_w*). Una vez obtenido el peso la membrana fue secada a 60 °C por 12h y pesada nuevamente (*W_d*) (Yang y Wang, 2006). El porcentaje de porosidad fue calculado de acuerdo a la ecuación 1

$$P_p = \frac{W_w - W_d}{S d \rho_w} \times 100 \quad (1)$$

Donde d es el espesor promedio de la membrana y δ la densidad del agua a temperatura ambiente

2.5 Determinación del punto de carga cero (pH_{zpc})

El punto de carga cero (pH_{zpc}) fue determinado por medio de la técnica de inmersión. 4 cm. de membrana AC/ZnO se agitaron por 48 h a temperatura ambiente con una solución 0.03 M de NaCl con un pH entre 2 y 12 (pH_{in}) con la finalidad de alcanzar un pH de equilibrio (pH_e). Los valores de pH registrados se utilizaron para obtener una gráfica de $\text{pH}_e - \text{pH}_{in}$ vs pH_i (Fiol y Villaescusa, 2009; Kataria y Garg, 2017).

2.5 Experimentos de transporte

Para realizar los experimentos de transporte del colorante rojo 40 se colocaron 7.2 mm² de la membrana AC/ZnO con 20 ml de una solución de rojo 40 de 100 mg L⁻¹ (fase de carga) con un flujo de 2 mL min⁻¹ y 5 ml de la fase receptora a contracorriente con un flujo de 1 mL min⁻¹ por un periodo de 1h (Figura 1). El análisis de la concentración de colorante tanto en la fase de alimentación como en la de descarga se determinó empleando un espectrómetro de UV-vis Lambda 40 (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 510 nm (Hairom et al., 2014)

El flujo del colorante a través de la membrana (J) fue determinado mediante la ecuación 2 (Candela et al. 2013)

$$J = \frac{C_{sf} V_{sf} t}{At} \quad (2)$$

Donde, C_{sf} es la concentración del colorante presente en la fase de descarga en (mg L⁻¹), V_{sf} es el volumen de la solución de la fase de descarga (L), A área de la membrana puesta en contacto con la solución (m²) y t tiempo de análisis (s)

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de la membrana híbrida (AC/ZnO)

De acuerdo con el análisis de EDS realizado (Tabla 1), se puede observar que un incremento de las partículas de ZnO colocadas en la solución polimérica produce un incremento en el porcentaje de Zn presente en la membrana AC/ZnO, esto permite suponer una mayor cantidad de sitios activos facilitando la interacción entre el colorante y las partículas de óxido y, por lo tanto, aumentar la eficacia en el proceso de transporte.

Por otro lado, el porcentaje de porosidad de la membrana AC/ZnO conforme se incrementa la proporción de ZnO (Tabla 1), lo cual puede atribuirse a que al aumentar la viscosidad de la solución polimérica por la presencia de las partículas de ZnO también se genera una diferencia de velocidades al momento de realizar la inmersión de fases favoreciendo así la formación de poros (Smolders et al., 1992).

TABLA 1.
Porcentaje de Zn en la AC/ZnO y de porosidad

Concentración de ZnO (w/v%)	%Zn (EDS)	Porosidad (%)
0.0	0.00 (0.00)	16.82 (6.73)
0.5	0.06 (0.35)	44.51 (3.70)
1.0	1.17 (0.36)	60.83 (4.21)
1.5	3.42 (0.25)	62.65 (1.25)
3.0	5.23 (2.05)	70.02 (4.63)

*Porcentaje en peso de zinc

3.2 Influencia de la concentración de ZnO en el transporte de colorante rojo 40

El incremento de las partículas de ZnO dentro de la AC/ZnO presenta un efecto positivo en la cantidad de colorante que atraviesa la membrana (Tabla 2), lo anterior corrobora lo propuesto en el punto 3.1 con respecto a la generación de más sitios activos en las AC/ZnO (Salem et al. 2017).

Es importante mencionar que no se puede utilizar un porcentaje superior al 3% de ZnO en la elaboración de la AC/ZnO debido a la solubilidad del óxido de zinc en la solución polimérica. Considerando esto y el flujo de colorante a través de la AC/ZnO se utilizó la cantidad de 3% para los siguientes experimentos.

TABLA 2.
Efecto de la concentración de ZnO en el flujo del colorante rojo 40

Concentración de ZnO (w/v%)	J (mg s ⁻¹ m ⁻²)
0.0	0.00 (0.00)
0.5	0.67 (13.25)
1.0	1.87 (1.15)
1.5	2.54 (1.28)
3.0	3.38 (0.87)

Condiciones experimentales: 20 mL de fase de alimentación con 25 mg L⁻¹ de colorante rojo 40 pH 3, fase de descarga 5 mL de NaCl 0.1M. Tiempo de análisis 1h

3.2 Determinación del punto de carga cero

El óxido de zinc tiene un comportamiento anfótero lo que le permite desarrollar diferentes cargas (positiva en el momento de recibir protones y negativa cuando los libera (Ibañez, et al. 2008), por lo que es necesario conocer la carga superficial del material mediante la determinación del punto de carga cero (pH_{zpc}) ya que de esto dependerá la interacción entre el colorante y la superficie de la membrana. Los resultados presentados en la Figura 1 muestran que el pH_{zpc} es de 7.2, por lo que a valores inferiores de pH la superficie de la membrana está cargada positivamente.

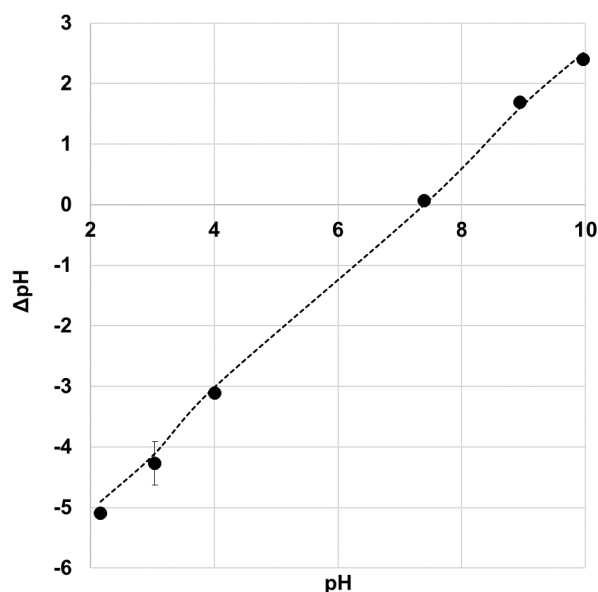


FIGURA 2
Determinación del punto de carga cero de las membranas híbrida AC/ZnO

3.3 Influencia del pH en la fase de alimentación

El pH de la fase de alimentación juega un papel muy importante para el flujo del colorante rojo 40 a través de la AC/ZnO. Esto porque a pH inferiores a su pKa (11.4, Dotto et al., 2013), los grupos sulfonato del colorante se encuentran cargados negativamente, lo cual permitirá la interacción entre las cargas de la membrana y el rojo 40 tal y como se muestra en la Figura 3a (Khoshhesab y Souhani, 2018).

Proceso de absorción (a)



Proceso de desorción (b)



FIGURA 3.
Proceso de absorción y desorción del colorante rojo 40 en la membrana AC/ZnO

Considerando lo anterior, se evaluaron valores de pH inferiores al pH_{zpc}, que es donde la carga de la membrana es positiva. Como se puede observar en la Tabla 3, a un pH de 1 se observa un pequeño decremento en el flujo del colorante probablemente por la degradación de la membrana en medios ácidos (Ioelovich, 2017), al igual que a un pH=6.9 debido probablemente por la presencia de fuerzas de repulsión entre la superficie de la membrana y el analito.

3.3 Evaluación de la fase de descarga

Para llevar a cabo la evaluación de la fase de descarga, se probaron soluciones de NaCl, NaOH y Na₂CO₃ 0.1mol L⁻¹ a temperatura ambiente y a 50 °C de acuerdo a lo reportado por Ahmad y Kumar (2011) con la finalidad de que el colorante interactúe con el ion sodio presente en la fase de descarga (Figura 3b).

TABLA 3.

Flujo del colorante rojo 40 a través de la AC/ZnO cuando se modifica el pH de la fase de alimentación.

pH	J (mg m ⁻² s ⁻¹)
1.00	1.68 (2.87)
2.00	3.35 (2.40)
3.00	3.38 (0.87)
4.00	3.68 (1.31)
6.00	3.61 (0.67)
6.90	2.78 (3.97)

Condiciones experimentales: 20 mL de fase de alimentación con 25 mg L⁻¹ de colorante rojo 40 membrana con el 3% de ZnO, fase de descarga 5 mL de NaCl 0.1M. Tiempo de análisis 1h

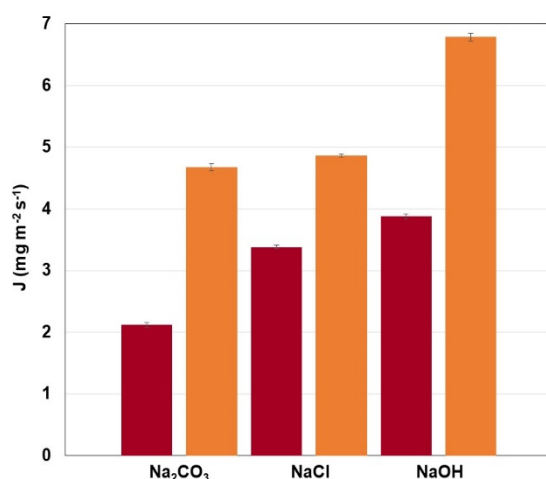


FIGURA 4.

Influencia de la fase de descarga en el proceso de transporte del colorante rojo 40.

■ Temperatura ambiente ■ 50 °C. Condiciones experimentales: 20 mL de fase de alimentación con 25 mg L⁻¹ de colorante rojo 40 membrana con el 3% de ZnO, fase de descarga 5 mL. Tiempo de análisis 1h

De acuerdo a la Figura 4, se puede observar que el incremento en la temperatura de la fase de descarga produce un aumento en la velocidad de migración del rojo 40 al disminuir la viscosidad de la fase de descarga e incrementar la solubilidad del analito y el ion sodio (Bazregar et al., 2015, Torres-Perez et al., 2020).

Es importante mencionar el mayor transporte del colorante se presenta al utilizar NaOH en la fase de descarga su utilización presenta un co-transporte de iones modificando el pH de la fase de carga (pH_{final}=11) lo que evita el proceso de adsorción del colorante al mismo tiempo que aumenta la degradación de la membrana motivos por lo cual se utilizará al NaCl 0.1 M para la evaluación del sistema en muestras reales.

3.4 Evaluación de la membrana AC/ZnO en una muestra simulada

Con la finalidad de conocer cómo se modifica el flujo del colorante rojo 40 al poner en contacto la AC/ZnO con una muestra real, se simuló el agua residual de una industria con base a lo reportado por Cho et al. (2009) con 25 mg L⁻¹ de negro de ericromo y colorante amarillo, 35 mg L⁻¹ de NaCl, 2% de suavizante de tela y 100 mg L⁻¹ de colorante rojo 40, con lo que se observó un flujo del colorante rojo 40 de 3.01 mg m⁻² s⁻¹ ($\pm$ 5.77%) lo cual es un valor inferior al obtenido en pruebas anteriores indicando así un envenenamiento de la membrana (Figura 5). Este resultado brinda la oportunidad de proponer un sistema mucho más versátil para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil.



FIGURA 5.

Evaluación de la membrana de AC/ZnO frente a una muestra simulada de una industria textil.

) antes del proceso de extracción, b) después del proceso de extracción

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de una membrana híbrida con partículas de óxido de zinc frente a una solución de rojo 40 y su utilidad en una muestra compleja (agua sintética de la industria textil), observándose, la concentración de ZnO presente en la membrana es uno de los parámetros que más influye en el flujo de rojo 40 debido probablemente, al papel que desempeña en la formación de poros dentro de la membrana. Las mejores condiciones de trabajo fueron un intervalo de pH de 2 a 6 en la fase de alimentación, 0.1 M de NaCl como fase de descarga y una membrana de acetato de celulosa con el 3% de partículas de ZnO en la solución polimérica con un tiempo de contacto de 1h.

Es importante recalcar, que si bien, el flujo de colorante disminuye por los componentes presentes en una muestra compleja (agua simulada de una industria textil), la membrana es capaz de eliminar diferentes compuestos presentes en la muestra con lo cual deja en evidencia su versatilidad al mismo tiempo que abre la oportunidad para su posible aplicación en muestras de este tipo previa evaluación como el aumento de área de contacto de la membrana y efecto de la concentración de la fase de descarga por citar solo algunos.

REFERENCIAS

- Ahmad, R., Kumar, R., 2011. Synthesis and Properties of Cellulose Carbon Encapsulated ZnO for Dye Removal. *Journal of Dispersion Science and Technology* 32, 737–740. DOI: 10.1080/01932691.2010.480869
- Ang, W. L., Mohammad, A. W., Hilal, N., Leo, C. P., 2015. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. *Desalination* 363, 2–18. DOI:10.1016/j.desal.2014.03.008
- Bazregar, M., Rajabi, M., Yamini, Y., Asghari, A., Abdossalami asl, Y., 2015. In-tube electro-membrane extraction with a sub-microliter organic solvent consumption as an efficient technique for synthetic food dyes determination in foodstuff samples. *Journal of Chromatography A* 1410, 35–43. DOI:10.1016/j.chroma.2015.07.084

- Candela, A.M., Benatti, V., Palet, C., 2013. Pre-concentration of Uranium (VI) using bulk liquid and supported liquid membrane systems optimized containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier in low concentrations. *Separation and Purification Technology* 120, 172–179. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.09.047
- Cho, S.H., Shim, J., Moon, S.H., 2009. Detoxification of simulated textile wastewater using a membraneless electrochemical reactor with immobilized peroxidase. *Journal of Hazardous Materials* 162(2-3), 1014-8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.133
- Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., Esquerdo, V. M., Pinto, L. A. A., 2013. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(1), 13–21. doi:10.1590/s0104-66322013000100003
- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of Sorbent Point Zero Charge: Usefulness in Sorption Studies. *Environmental chemistry letters* 7, 79-84. DOI:10.1007/s10311-008-0139-0
- Hairom, N. M., Amir, A., Kadhum, H., 2014. Nanofiltration of hazardous Congo red dye: Performance and flux decline analysis. *Journal of Water Process Engineering* 4, 99-106. DOI:10.1016/j.jwpe.2014.09.008
- Ibanez J.G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano C., Fregoso-Infante A., Singh M.M., 2008. The Point of Zero Charge of Oxides. In: *Environmental Chemistry*. Springer, New York, NY. DOI: 10.1007/978-0-387-49493-7_5
- Ioelovich, M., 2017. Characterization of Various Kinds of Nanocellulose In Editors: Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Thomas, S., Dufresne, A., *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites Vol I*. John Wiley and Sons, Germany, Ch: 2, pp.51-100. DOI: 10.1002/9783527689972.ch2
- Jiang, L., Shung, T., Rajagopalan, R., 2007. Matrimid/ MgO mixed matrix membranes for pervaporation. *AIChE Journal* 53, 1745-1757. DOI: 10.1002/aic.11198
- Kataria, N., Garg, V., 2017. Removal of Congo red and Brilliant green dyes from aqueous solutions using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 5420-5428. DOI:10.1016/j.jece.2017.10.035
- Khatri, A. P., 2015. A review on developments in dyeing cotton fabrics with dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production* 87, 50-57. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.017
- Khoshhesab, Z.M., Souhani, S., 2018. Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society* 65, 1482–1490. DOI:10.1002/jccs.201700477
- Li, J., Zhang, G., Wang, N., An, W., 2012. Layer by-layer assembled nanohybrid multilayer membranes for pervaporation dehydration of acetone–water mixtures. *Journal of Membrane Sciences* 415-416, 745-757. DOI:10.1016/j.memsci.2012.05.066
- Mohammadian, M., Es'haghi, Z. H., 2018. Green and chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and size evaluation by UV–vis spectroscopy. *Journal of Nanomedicine Research* 7, 52-58
- Qu, X., Alvarez, P., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* 47, 3931-3946. DOI:10.1016/j.watres.2012.09.058
- Ratna, P. B., 2012. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *International Journal of Environmental Sciences*, 940-955. DOI: 10.6088/ijes.2012030133002
- Salem, I. A., Salem, M.A., El-Ghobashy, M. A., 2017. The dual role of ZnO nanoparticles for efficient capture of heavy metals and Acid blue 92 from water. *Journal of Molecular Liquids* 248, 527-538. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.060
- Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M., Wienk, I.M., 1992. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science*, 73, 259-275. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80134-6
- Tony, B. D., 2009. Decolorization of textile azo dyes by aerobic bacterial consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4), 462-469. DOI: 10.1016/j.ibiod.2009.01.003
- Torres-Perez, J., Huang, Y., Bazargan, A., Khoshand, A., McKay, G., 2020. Two#stage optimization of Allura direct red dye removal by treated peanut hull waste. *SN Applied Sciences*, 2, 475. DOI: 10.1007/s42452-020-2196-3

- Wang, Y., Yang, L., Luo, G., Dai, Y., 2009. Preparation of cellulose acetate membrane filled with metal oxide particles for the pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures. *Chemical Engineering Journal* 146, 6-10. DOI: 10.1016/j.cej.2008.05.009
- Yang, D., Li, J., Jiang, Z., Lu, L., Chen, X., 2009, Chitosan/TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Sciences* 64, 3130-3137. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.042
- Yang, Y., Wang, P., 2006. Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol-gel process. *Polymer* 47(8), 2683-2688. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.019