



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

**“ESTUDO DO DESEMPENHO DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA
RETICULADAS NA RETENÇÃO DE ÍONS
DE EFLUENTES DE ATERRO SANITÁRIO.”**

Autora: FABIANA CAMPOS DO NASCIMENTO

ORIENTADOR

PROF. Ph.D JOSÉADILSON DE CASTRO

COORIENTADORA

PROF. D.Sc LIZ CONTINO VIANNA DE

AGUIAR

2019

FABIANA CAMPOS DO NASCIMENTO

**“ESTUDO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA
RETICULADAS NA RETENÇÃO DE ÍONS DE EFLUENTES DE ATERRO
SANITÁRIO.”**

Área de Concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos

Linha de Pesquisa: Energia e Meio Ambiente

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica da UFF-EEIMVR
como requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Engenharia Metalurgia.

Orientador

Prof. Ph.D José Adilson de Castro

Coorientadora

Prof. D.Sc Liz Contino Vianna de Aguiar

Volta Redonda

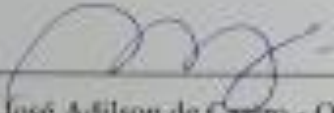
2019

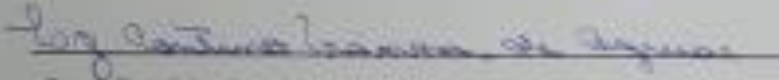
FABIANA CAMPOS DO NASCIMENTO

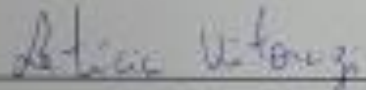
"ESTUDO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA
RETICULADAS NA RETENÇÃO DE ÍONS DE EFLUENTES DE ATERRO
SANITÁRIO."

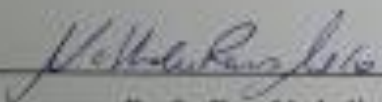
Aprovada em 03 de setembro de 2019


BANCA EXAMINADORA:



Prof. PhD. José Adilson de Castro - Orientador
EEIMVR-UFF - Universidade Federal Fluminense


Prof. Dra Liz Contino Vianna de Aguiar - Co orientadora
UFF - Universidade Federal Fluminense


Prof. Dra. Leticia Vitorazi
UFF - Universidade Federal Fluminense-Examinador interno


Profa. Dra. Nathalia Ramos de Melo
UFF - Universidade Federal Fluminense-Examinador interno


Prof. Dr. Bruno Amaral Pereira - Consultor/ Vale - Examinador externo.


Profa. Dra. Andrea Rosane da Silva
CEFET-RJ-Valença - Centro Federal Celso Suckow da Fonseca-examinador externo

DEDICATÓRIA

A minha mãe, Solange, aos meus Irmãos, Fabrício e Flávio pelo amor incondicional. E aos meus amigos por todo apoio e ajuda sem vocês não seria possível.

“A ciência nunca resolve um problema sem formular pelo menos outros dez.”

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por ter criado tudo no Universo, principalmente, por ser o responsável por todas as conquistas.

A minha mãe que sempre incentivou os meus estudos. Aos meus irmãos e cunhadas pelo apoio. A minha família toda pelo apoio sempre.

Em especial ao orientador professor José Adilson de Castro que junto a coorientadora Liz Contino Vianna de Aguiar por não me permitirem desistir desse trabalho, mostraram-se disponíveis sempre nos meus sufocos e desesperos para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao aluno de Pós-Doutorado Leonardo Martins da Silva pela ajuda em todos os momentos e desenvolvimento desse trabalho, aos doutorandos Rodrigo José Marassi Mello, Márcio Teodoro Fernandes, que me auxiliaram e apoiaram em tudo. Ao técnico Bonifácio de Oliveira Fialho que participou ativamente das análises e na discussão dos resultados.

As amigas de longa data Mara Carolina, Daniele Baêta, Josué, Beth, Samira, Paulinha, Patrícia, Dani, Luciana, Mateus, Duílio e Fernanda pela ajuda, pelo apoio, sem vocês essa Tese não seria possível.

Sou grata por cada pessoa que ajudou no desenvolvimento desse trabalho.

Aos alunos da sala de estudos da PPGEM pelas conversas e risadas, pelo apoio desse longo do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal Fluminense, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e a todos os professores e funcionários.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA/UFRJ pelas análises de FTIR e TGA.

E por fim, a banca pela disponibilidade.

Gratidão.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Motivação	18
1.2	Considerações Iniciais	19
1.3	Objetivos	22
1.4	Ineditismo	23
1.5	Organização da Tese	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	Aterros Sanitários	24
2.2	Tratamento de Lixiviado.....	28
2.3	Barreiras de Proteção para Aterros Sanitários	29
2.4	Geomembrana	31
2.5	Membrana	32
2.6	Poli (álcool vinílico) - PVA	42
2.7	Utilização de isotermas de adsorção para avaliar as membranas poliméricas.....	46
2.8	Técnicas de análises e caracterização aplicados a membranas.....	56
2.8.1	Análise Térmica – Termogravimetria (TGA).....	56
2.8.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	57
2.8.3	Caracterização morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM).....	58
2.8.4	Ensaio de tração.....	58
2.9	Revisão de trabalhos recentes	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	Materiais	61
3.2	Métodos	61
3.2.1	Preparo das Membranas de PVA.....	61
3.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier FTIR.....	62
3.2.3	Grau de inchamento (GI) das membranas	62
3.2.4	Capacidade de troca iônica (IEC).....	63
3.2.5	Número de moléculas de água por grupo iônico (λ)	63
3.2.6	Análise Térmica – Termogravimetria (TGA).....	64

3.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
3.2.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	64
3.2.9	Taxa de Permeabilidade a Vapor d'água (TPVA).....	64
3.2.10	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	66
3.2.11	Ensaio de difusão.....	66
3.2.12	Ensaio de Tração	67
3.3	Modelagem Computacional.....	68
3.3.1	Modelagem Matemática – Equações Químicas.....	68
3.3.2	Condições iniciais e de Contorno	69
3.3.3	Simulação Computacional dos experimentos com as amostras	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	Preparo das Membranas.....	73
4.2	Avaliação da composição química das membranas através de FTIR.....	73
4.3	Grau de Inchamento (GI).....	78
4.4	Capacidade de troca iônica (IEC)	80
4.5	Número de moléculas de água por grupo iônico (λ).....	81
4.6	Análise Térmica – Termogravimetria (TGA).....	81
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
4.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	85
4.9	Taxa de Permeabilidade a vapor d'água (TPVA).....	89
4.10	Teste de Adsorção.....	90
4.11	Resultados de difusão	96
4.12	Ensaio de tração	97
4.13	Utilização do Modelo MPHMTTP para determinação de parâmetros de transporte de íons em membranas	99
5	CONCLUSÃO	102
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de um Lixão.	18
Figura 2 - Exemplo de uma membrana impermeável.....	21
Figura 3 - Esquema de etapas de construção de aterro sanitário: (a) sistema inicial com o terreno escavado e compactado, drenos de lixiviado e manta de proteção; (b) após a primeira camada de lixo, com inserção dos drenos de gases; (c) com várias camadas fechadas e os tanques de coleta do lixiviado e (d) aterro encerrado.(Imagem Adaptada de Borges, 2010)...	25
Figura 4 – Esquema revestimento de impermeabilização para aterro. (Figura Adaptada de Boscov, 2008).....	31
Figura 5 - Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana. (Fonte: Habert <i>et al.</i> , 2006).	34
Figura 6. Representação esquemática das principais morfologias de membranas. (Fonte: Habert et al., 2006).	35
Figura 7 - Representação do transporte através de membranas densas. Onde <i>c</i> ₁ – Concentração do soluto de interesse, <i>μ</i> ₁ – Potencial químico do soluto de interesse; <i>I</i> – Lado da alimentação; <i>II</i> – Lado do Permeado; <i>m</i> – Membrana (Fonte: Baker e Wijmans,1995). ..	36
Figura 8 - Isotermas de sorção típicas observadas em polímeros. (Figura Adaptada de Rogers et al.,1965).	41
Figura 9 - Fórmula estrutural do PVA. (Fonte: Costa Jr 2008),.....	42
Figura 10 - Exemplo de isoterma de adsorção. (Fonte: Nascimento et al., 2014).....	47
Figura 11 - Formas possíveis de isotermas de adsorção. (Figura Adaptada Fonte Moreira, Nascimento et al., 2014).	48
Figura 12 - Gráfico de <i>Ceqe versus Ce</i> para determinação dos parâmetros de Langmuir.....	51
Figura 13 - Comparação das isotermas de adsorção não linear com a isoterma experimental para os íons (a) Cu ²⁺ , (b) Zn ²⁺ e (c) Cd ²⁺ ; massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH 5,5; temperatura ambiente (28 ± 2°C). (Imagem Adaptada de Melo, 2012, Nascimento et al., 2014).	55
Figura 14 - Exemplo de uma curva típica de tensão versus deformação. (Imagem adaptada da Internet http://www.fem.unicamp.br/~assump/Projetos/2007/Relat_Ensaio_Polimero.pdf)...	59
Figura 15 – Preparação das membranas. (Fonte autora).	62
Figura 16 Sistema adaptado para o estudo de permeabilidade a vapor d'água (Imagem adaptada Othman et al., 2017).	65

Figura 17 – Esquema do ensaio. (Figura fonte autora)	67
Figura 20 - Célula modificada onde são destacadas as condições de contorno. (Figura Adaptada de Valadão, 2009)	71
Figura 21 - Fluxograma detalhando a metodologia utilizada nesta pesquisa.....	72
Figura 22 – Imagem das membranas a) PVA, b) PC, c) PS e d) PCS a imagem ilustra as membranas de 30% de agente de reticulação.	73
Figura 23: Espectro do PVA não modificado.....	74
Figura 24 - a) Espectro das membranas reticuladas com AC formando o grupo PC na temperatura de 110°C, b) PC na temperatura de 120°C e c) PC na temperatura de 130°C.	75
Figura 25 - a) Espectro das membranas reticuladas com AS formando o grupo PS na temperatura de 110°C, b) PS na temperatura de 120°C e c) PS na temperatura de 130°C.	76
Figura 26 a) Espectro das membranas reticuladas com a mistura de AC e AS formando o grupo PCS na temperatura de 110°C, b) PCS na temperatura de 120°C e c) PCS na temperatura de 130°C.	77
Figura 27 - O PVA apresenta três estágios de degradação térmica.....	82
Figura 28 - Degradação térmica das Membranas PVA e PVA reticuladas.....	82
Figura 29 - Microscopia de a) superfície e de b) transversal da membrana de PVA.	84
Figura 30 - Apresenta respectivamente, as micrografias de MEV da superfície e da fratura. a, b) PC, c, d) PS e e, f) PCS	85
Figura 31 - a) Topografia, b) Adesão e c) Deformação das membranas de PVA.....	87
Figura 32 - Imagens de topografia a) PC, b) PS e c) PCS.....	88
Figura 33 - Imagens de adesão a) PC, b) PS e c) PCS.	88
Figura 34 - Imagens de deformação a) PC, b) PS e c) PCS.	89
Figura 35 – Resultados para as regressões das Isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons de Cd^{+2}	91
Figura 36- Resultados de regressões para as Isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons de Cu^{+2}	93
Figura 37 – Resultados de regressões para as Isotermas Langmuir de Freundlich para os íons de Zn^{+2}	95
Figura 38- a) PVA, b) PC, c) PS e d) PCS imagens de MEV após 60 dias de ensaio de difusão.	96
Figura 39 - Curva do teste de tração para uma geomembrana de PEAD 1mm (Neoplastic). ..	97

Figura 40 - Perfil das curvas tensão x deformação das membranas de PVA puro e reticulado	98
Figura 41 – Comparação do desempenho de diferentes métodos de retenção do íon Cd^{+2} em aterros, destacando-se a eficiência de membranas de PVA reticulado (dados obtidos por Lacerda, 2014 e este estudo).....	100
Figura 42 – Comparação do desempenho de diferentes métodos de retenção do íon Cu^{+2} em aterros, destacando-se a eficiência de membranas de PVA-reticulado (dados obtidos por Lacerda, 2014 e este estudo).....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns processos utilizados no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos.	29
Tabela 2 – Uso de geomembrana.	32
Tabela 3 - Propriedades Gerais do PVA.....	43
Tabela 4 - Influência do peso molecular e do grau de hidrólise nas propriedades do PVA.....	43
Tabela 5 - Mostra os parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, utilizando os dois métodos.....	52
Tabela 6 - Faixa de valores do fator de separação (RL) calculados para os íons metálicos em estudo.....	53
Tabela 7 - Parâmetros para a isoterma linear e não linear de Freundlich.....	54
Tabela 8 - Mostra todos os resultados de GI das membranas reticuladas:	79
Tabela 9 - Capacidade de troca iônica (IEC) das membranas.	80
Tabela 10 - Número de moléculas de água por grupo iônico de cada membrana reticulada. ..	81
Tabela 11 - Apresentam as Temperaturas de decomposição, perda de massa até 800°C para as membranas reticuladas.	83
Tabela 12 – Rugosidade média e máxima das membranas de PVA e PVA reticuladas.	86
Tabela 13 - Mostra a taxa de permeabilidade das membranas.	89
Tabela 14 – Resultados da aplicação de modelos de adsorção para Cd ²⁺	91
Tabela 15 – Resultados de utilização de modelos de adsorção para Cu ²⁺	92
Tabela 16 – Resultados da utilização de modelos de adsorção para Zn ²⁺	94
Tabela 17 - Valores de módulo de elasticidade, alongamento e tensão	98
Tabela 18 – Comparativo do coeficiente de difusão das membranas:	101

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PVA	Poli Álcool Vinílico
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica
IEC	Capacidade de Troca Iônica
MPHMTP	Multi Phase Heat and Mass Transfer Program
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
Zn	Zinco
SO ₃ H	Grupos Sulfônicos
COOH	Grupos Carboxílicos
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
DQO	Demanda Química de Oxigênio
PSM	Processos de Separação com Membrana
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
TFC	Thin Film Composite
IP	Polimerização Interfacial
J_i	Fluxo permeado
$\frac{d\mu_i}{dx}$	Potencial químico do componente
i	Componente
p	Pressão
μ_i^0	Potencial químico padrão na pressão de referência
p_i^0	Pressão de referência
p_i^{sat}	Pressão de vapor na saturação
v_i	Volume molar
l	Espessura da membrana
S_i	Coefficiente de sorção

C_{i0}	Concentração de i na p de referência
P_i	Permeabilidade
D_i	Coefficiente de difusão
c	Concentração de gás no polímero
p	Pressão aplicada
C_e	Concentração de soluto na fase líquida
q_e	Capacidade de adsorção do adsorvente
q	Capacidade de adsorção
C_0	Concentração inicial de adsorvido
m	Massa
q_e	Capacidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio
q_{max}	Capacidade de adsorção
k_e	Constante de interação adsorvato/adsorvente
C_e	Concentração final no equilíbrio
C_e	Concentração residual de adsorvato
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio
SSE	Soma dos quadrados dos erros
q_{exp}	Capacidade experimental
q_{cal}	Capacidade calculada
R_L	Fator de separação
PC	Membrana de PVA com Ácido Cítrico
PS	Membrana de PVA com Ácido Succínico
PCS	Membrana de PVA com Ácido Cítrico com Ácido Succínico
P4S	Membrana de PVA com Ácido 4-Sulfosuccínico
m_{seca}	Massa úmida
$m_{úmida}$	Massa seca

RESUMO

Este estudo considerou a contensão de íons metálicos no lixiviado (chorume) e água contaminada utilizando como barreira membranas poliméricas de poli álcool vinílico (PVA) e PVA reticulada. As membranas de PVA reticuladas foram preparadas através da reticulação com o ácido cítrico, ácido succínico e a mistura de ambos os ácidos em diferentes proporções (10%, 30% e 50% em p/p em relação ao PVA) e em temperaturas de 110°C, 120°C e 130°C. Tendo sido caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR), Grau de Inchamento (GI), Capacidade de troca iônica (IEC), Número de moléculas de água por grupo iônico (λ), Análise Térmica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Taxa de Permeabilidade a Vapor d'água (TPVA) e Ensaio de Tração. Foram realizados ensaios de adsorção afim de estudar o equilíbrio de adsorção dos íons de Cd^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} analisados através de Espectroscopia de Absorção com Chama (FAAS). O planejamento experimental apresentou um coeficiente de determinação (R^2) entre 0,998 e 0,934 se adequando às isothermas de Langmuir e Freundlinch. A resistência à tração das membranas apresentou uma melhora de 23,90 MPa para 34,84 MPa ao se comparar as membranas de PVA e de PVA reticulada. O modelo MPHMTTP (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program), demonstrou um coeficiente efetivo de difusão para a membrana PVA-reticulada obtido de $1 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$, valor que indica que a membrana produzida é virtualmente impermeável demonstrando que esta membrana seria adequada para a utilização em aterros sanitários.

Palavras-chave: Membranas de PVA, PVA reticulado, Tratamento de Efluentes e Modelo MPHMTTP.

ABSTRACT

This study considered the containment of metal ions in leachate and contaminated water using polyvinyl alcohol (PVA) and crosslinked PVA polymeric membranes as a barrier. Crosslinked PVA membranes were prepared by crosslinking with citric acid, succinic acid and mixing both acids in different proportions (10%, 30% and 50% w/w relative to PVA) and at temperatures of 110°C, 120°C and 130°C. The characterization was performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Swelling Grade (GI), Ion Exchange Capacity (IEC), Number of Water Molecules per Ionic Group (λ), Thermal Analysis (TGA), Electron Microscopy Scan (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Water Vapor Permeability Rate (TPVA) and Tensile Test. Adsorption assays were performed to study the adsorption equilibrium of the Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} ions analyzed by Flame Absorption Spectroscopy (FAAS). The experimental design presented a determination coefficient (R^2) between 0.998 and 0.934, which is adequate to the Langmuir and Freundlich isotherms. The tensile strength of the membranes improved from 23.90 MPa to 34.84 MPa when comparing PVA and crosslinked PVA membranes. The MPHMTM (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program) model demonstrated an effective diffusion coefficient for the PVA-crosslinked membrane obtained of 1×10^{-22} m²/s, which indicates that the membrane produced is virtually impermeable, demonstrating that this membrane would be adequate for use in landfills.

Key-words: PVA membranes, crosslinked PVA, Effluent Treatment and Model MPHMTM.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Normalmente, após o lixo que produzimos diariamente ser recolhido nas portas de nossas casas, ignoramos esse “incômodo para os olhos e narinas” e acreditamos que esse problema foi resolvido. Mas é importante parar, analisar e questionar: “Para onde foi o lixo?”.

Infelizmente, como mostra a Figura 1, quando o nosso lixo é recolhido, é que o problema realmente começa. Isso porque nem todas as formas de destinação desse lixo é adequada.

Lixão resiste no Brasil, ignorando legislação

Apesar da prática ser proibida desde 1981, 42% do lixo é depositado a céu aberto, prejudicando o meio ambiente

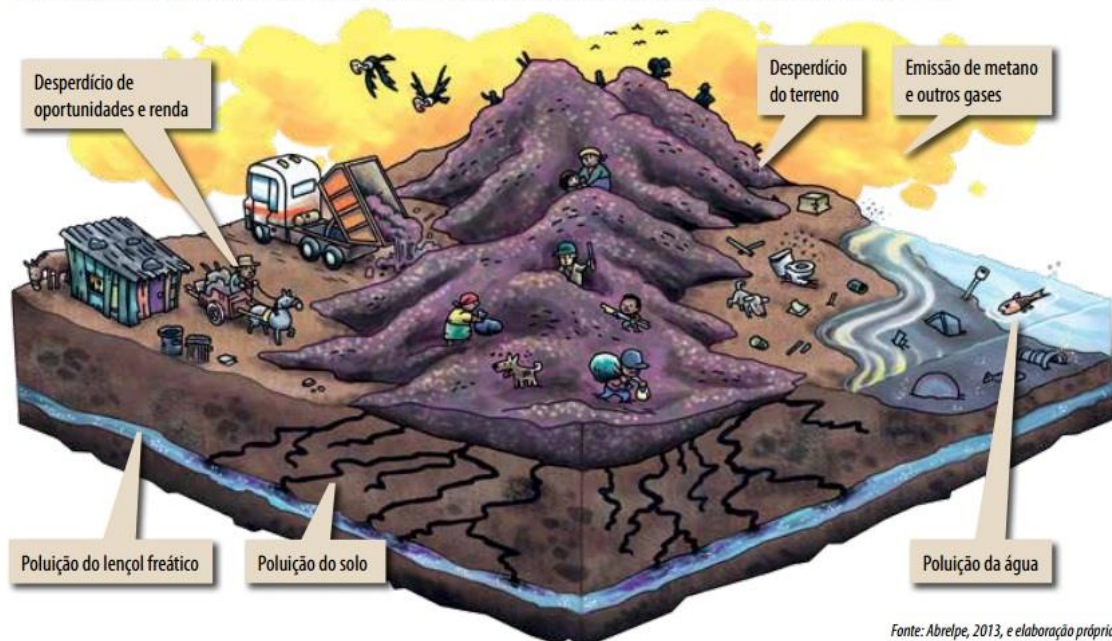


Figura 1 - Ilustração de um Lixão.

Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos que foi instituída em 2010. Política essa tinha como medida previa, sobretudo, a eliminação de aterros irregulares em municípios até o ano de 2014. Mas que apesar da iniciativa, foi estimado um aumento considerável no número de cidades que deixaram de usar aterros e passaram a usar lixões.

Nos últimos anos foram contabilizados cerca de 3.000 lixões irregulares no Brasil. Com esse desregramento das políticas, o destino do lixo pode ser remetido a fatores como a ausência de políticas serias que destinem recursos a isso. Hoje, cerca de 65% dos municípios não possuem receita específica para combater a problemática dos resíduos sólidos urbanos (RSU).

1.2 Considerações Iniciais

Utilizar novas tecnologias que sejam menos agressivas ao meio ambiente é uma alternativa para minimizar os impactos ambientais. A urbanização, a industrialização e o desenvolvimento tecnológico levaram à geração de grandes volumes de RSU, que são frequentemente dispostos em locais economicamente e ambientalmente adequados: aterros sanitários (Ye et al., 2016; Colombo et al., 2019).

A gestão desses RSU apresenta um desafio cada vez maior e mais complexo em termos globais. O descarte desses rejeitos em aterros gera lixiviados, um líquido altamente poluidor ao efluente (Costa et al., 2019), devido à complexidade de sua composição, que inclui uma alta concentração de matéria orgânica, em que os compostos húmicos constituem um grupo importante, assim como compostos nitrogenados, metais pesados (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) e sais inorgânicos (Christensen et al., 2001; Ziyang et al., 2009, Costa et al., 2019).

Deste modo, a poluição por metais pesados contido no lixiviado de aterros tem despertado continuamente a atenção, devido à sua natureza tóxica e dificuldade de atenuação natural. Metais como cádmio, cobre, e zinco têm propriedades tóxicas e não biodegradáveis, podendo causar problemas ao meio ambiente e aos organismos vivos (Bdmus, et al., 2007; Freitas, et al 2008; Abdouss, et al., 2012; El-Aziz, et al., 2019).

Os métodos convencionais para tratamento destes íons incluem adsorção, coagulação, floculação (Smaoui et al., 2016; Kamaruddin et al., 2017), precipitação química (Zhang et al., 2009) e técnicas de separação por membranas, tais como, osmose reversa (Smol et al., 2016; Shah et al., 2017), microfiltração e ultrafiltração, que são capazes de ejetar partículas, colóides e macromoléculas e auxiliar na purificação (Buruga, et al., 2019).

Entre essas técnicas, a utilização de membrana como barreiras protetoras visando à adsorção desses íons são versáteis, eficientes, econômicas e possuem facilidade operacional, tornando-as atrativas para utilização no tratamento de águas residuais. Na última década, inúmeros esforços foram realizados no desenvolvimento de tecnologias para a remoção de íons de metais pesados usando membranas (Aliabad, et al., 2013; Wu, et al., 2010; Rad, et al., 2014).

Membranas de poli álcool vinílico (PVA), têm sido aplicadas em diversos sistemas de adsorção de íons metálicos em tratamento de efluentes (Bolto, et al., 2009). O poli álcool vinílico (PVA) é um polímero hidrofílico produzido industrialmente pela hidrólise do poli acetato de viníla, com diferentes graus de hidrólise. Membranas de PVA têm sido largamente utilizadas em sistemas de seleção de íons também pelo seu baixo custo (Abbasizadeh, et al.,

2014), sua versatilidade em formar compósitos e facilidade de serem reticuladas com uma variabilidade muito grande de agentes reticulantes (Çifci, et al., 2010).

Através de reações de reticulação com agentes específicos, grupos visando adsorção de ânions ou cátions são inseridos na matriz de PVA, como por exemplo os grupos carboxílicos (-COOH) (Siu, et al., 2015). A permeabilidade das membranas pode ser controlada através do grau de reticulação, como também a capacidade hidrofóbica / hidrofílica das mesmas. O uso de PVA tem sido apresentado em inúmeros trabalhos de tratamento de efluentes e em sistemas de adsorção de íons, entretanto, o uso de membranas de PVA como geomembranas não tem sido amplamente discutido.

Por outro lado, a simulação computacional tem sido utilizada como uma ferramenta adequada para a avaliação dos efeitos dos efluentes líquidos em grandes áreas de solo, por grandes períodos de tempo, visando assim a projeção de soluções corretivas. Os modelos matemáticos e a obtenção de soluções numéricas estáveis, acuradas e precisas para problemas de escoamentos em meios porosos, que representem a realidade, se tornam, nos dias atuais, de enorme importância para se estimar a poluição do solo e das águas subterrâneas, sendo capazes de preverem plumas de contaminações em larga escala. Entretanto, para a acurada previsão da pluma de contaminação, os coeficientes de transporte dos íons e suas respectivas taxas de adsorção devem ser determinados. Neste sentido, os experimentos controlados aliados à simulação computacional são importantes metodologias, que realizadas de forma complementares possibilitam a determinação dos parâmetros de transportes adequados para as simulações em larga escala. O foco desta pesquisa, portanto é a utilização de forma complementar destas duas metodologias.

Neste sentido, o programa MPHMTM – Multi Phase Heat and Mass Transfer Program (Castro, 2000; Lacerda, et al., 2011) para a realização de estudos e cálculos para a determinação de propriedades de transportes (difusão efetiva e taxa de adsorção) durante a migração dos íons metálicos em efluentes.

Sendo assim os resultados fornecidos pelo modelo podem, então, ser utilizados como base para o estabelecimento de uma metodologia de previsão e análise do impacto ambiental, levando-se em consideração os principais fenômenos envolvidos.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta como inovação tecnológica o desenvolvimento de uma nova membrana impermeabilizante para atuação como barreira para a retenção de íons de metais pesado, conforme ilustrado na Figura 2.

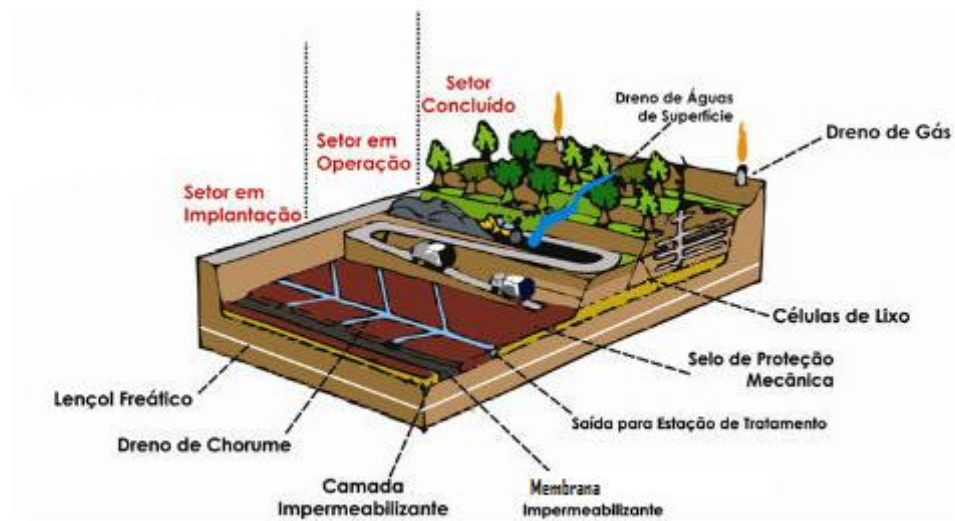


Figura 2 - Exemplo de uma membrana impermeável.

(Imagem adaptada da Internet <http://jaru.ro.gov.br/pregao-eletronico-no-007pmj2018/>).

A presente tese apresenta também inovações científicas com relação à formulação das membranas combinando diferentes agentes reticulantes e avaliações das mesmas por diferentes técnicas de análises. Por fim foi possível avaliar suas propriedades absorptivas e de resistência mecânica através dos testes de adsorção, permeabilidade e ensaios de tração, respectivamente.

A utilização do modelo para a determinação das propriedades de transporte através das membranas em condições de ensaios de coluna possibilitou também a determinação destes coeficientes e parâmetros de grande valia para se projetar as aplicações em escala do aterro sanitário, constituindo-se também em uma contribuição importante desta tese.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver membranas PVA e PVA reticuladas, caracterizar, avaliar o processo de adsorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e simular usando o modelo MPHMTTP.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Formular as membranas de PVA e PVA reticuladas.
- Caracterizar e Avaliar as propriedades das membranas.
- Avaliar parâmetros de transporte de íons nas membranas.
- Utilizar o Modelo MPHMTTP para estimar o coeficiente de difusão efetiva em ensaios equivalentes as condições de um aterro sanitário.

1.4 Ineditismo

O ineditismo deste estudo consiste em formular, produzir e caracterizar membranas de PVA reticuladas com os ácidos cítrico e succínico e a mistura destes, para aplicação como barreira impermeável e implementar numericamente estas funcionalidades no modelo MPHMTTP (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program).

Para esta finalidade, são obtidas experimentalmente as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlinch e os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e difusão foram então implementados no código computacional MPHMTTP e utilizados para se prever os coeficientes de difusão efetivos dos mesmos em condições compatíveis a sua utilização em aterros sanitários.

1.5 Organização da Tese

O presente trabalho foi dividido em seis capítulos, incluindo esta introdução. No capítulo 2 será apresentada a revisão bibliográfica. No capítulo 3 serão detalhados os materiais e métodos empregados nesta pesquisa. A discussão dos resultados será apresentada no capítulo 4. No capítulo 5, apresentam-se as conclusões. Por fim o capítulo 6 apresentam-se as referências bibliográficas e possibilidades para trabalhos futuros no tema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados os aspectos teóricos encontrados na literatura que serviram de fundamento às análises, aos desenvolvimentos e às discussões apresentadas neste trabalho.

2.1 Aterros Sanitários

A análise de desempenho dos sistemas de aterro exige informações sobre as características dos resíduos, bem como sobre as atividades operacionais. Estes resíduos são materiais minerais e orgânicos, resultantes de atividades humanas (industriais, comerciais, residenciais e de limpeza pública) e da natureza.

A disposição desses resíduos tem sido motivo de estudos na tentativa de melhor encontrar um acondicionamento final que não agrida ao meio ambiente (Castilhos Jr, 2006). Portanto, a solução para o tratamento dos resíduos sólidos urbanos passa necessariamente pela consolidação de um sistema integrado, buscando uma maneira ambientalmente efetiva, econômica e socialmente aceitável (Reichert, 2007). O aterro sanitário, como método de disposição final de resíduos é um método ambiental e sanitariamente seguro (Reichert, 2007).

A definição pela norma NBR-10004/2004 (ABNT, 2004) de resíduo sólido tem como: *“Resíduos nos estados sólidos ou semissólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”*

Para garantir a preservação do meio ambiente e a segurança da saúde pública, os RSU constituem uma fonte de poluição que deve ser tratada e destinada corretamente. Entendem-se como tratamento dos RSU uma série de procedimentos que visam à redução da quantidade e de seu potencial poluidor. Para uma boa eficácia no tratamento deve-se impedir o descarte de resíduos em locais inadequados e realizar o tratamento para transformá-lo em material inerte ou biologicamente estável (IBAM, 2001).

O poder público tem a gestão dos RSU através de planos de gerenciamento de resíduos sólidos, que precisam envolver os serviços de limpeza urbana (com coletas) e de saneamento. Os impactos gerados pelos resíduos sólidos municipais podem estender-se para a população através da contaminação de corpos d'água e dos lençóis subterrâneos (Morais, 2005).

O aterro sanitário é um dos meios de destinação final de RSU mais utilizados, pois é a opção mais econômica quando comparado à incineração ou à compostagem (Ahmed e Lan, 2012). Os aterros sanitários têm como objetivo a disposição do resíduo no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Portanto se faz necessário o acompanhamento durante a fase de concepção, operação e por um longo período após o encerramento. Isso se deve, entre outros fatores, à geração de lixiviado que, se não tratado adequadamente, pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas próximas ao aterro sanitário. (Rafizul E Alamgir, 2012).

As normas técnicas ABNT NBR 8419/1992 e ABNT NBR 15849/2010 que tem a elaboração e implantação do projeto de aterro sanitário como objetivo a disposição do resíduo no solo, minimizando os impactos ambientais. A concepção do projeto deve prever o sistema de operação, drenagem das águas pluviais, impermeabilização da base do aterro, cobertura final, sistemas de coleta de percolados e gases gerados e sistema de monitoramento e fechamento do aterro. Um outro fator a ser considerado são as distâncias mínimas de corpos hídricos, lençóis freáticos e centros residenciais.

A Figura 3 apresenta um esquema com as etapas de construção, operação e encerramento do aterro sanitário.

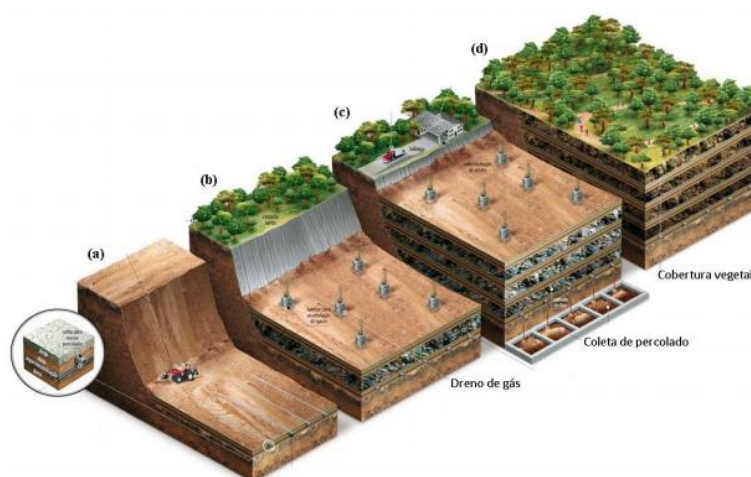


Figura 3 - Esquema de etapas de construção de aterro sanitário: (a) sistema inicial com o terreno escavado e compactado, drenos de lixiviado e manta de proteção; (b) após a primeira camada de lixo, com inserção dos drenos de gases; (c) com várias camadas fechadas e os tanques de coleta do lixiviado e (d) aterro encerrado. (Imagem Adaptada de Borges, 2010).

As etapas de construção do aterro iniciam com a escavação do terreno e compactação do solo no fundo. O solo deve ser de baixa permeabilidade para evitar possíveis infiltrações de percolato. Após compactação do solo é colocada uma manta de polietileno de alta densidade e sobre ela uma camada de argila e de brita, por onde será feita a drenagem do percolato para tanques de acúmulo.

Sobre a compactação da argila sobre o solo é disposto uma camada de lixo e compactado periodicamente e coberto por uma camada impermeável de polietileno de alta densidade (PEAD) a cada 5 metros. Tendo também drenos de gás, que são uma rede de tubos verticais feitos com brita ou tubos perfurados, os quais permitem a condução dos gases até a superfície. Atingindo a sua capacidade máxima, é realizada a impermeabilização e a cobertura vegetal. Mesmo interrompida a disposição de lixo, o aterro continua a produzir gases e lixiviado por um longo período, os quais devem ser coletados e tratados.

As características construtivas de um aterro sanitário permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição geradas por essa disposição: o gás do aterro e o lixiviado. O gás do aterro, mistura do biogás gerado na decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos e de compostos voláteis liberados por eles, pode ser recolhido através de tubulações adequadas e encaminhado para a queima ou eventual aproveitamento energético (Gomes, 2009). A impermeabilização na base dos aterros consegue minimizar o outro risco ambiental, a infiltração do lixiviado no solo com a possível contaminação de aquíferos. Entretanto, o recolhimento deste rejeito pelo sistema de drenagem requer tratamento para posterior lançamento em um corpo receptor (Silva, 2009).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT 8419/1992) define lixiviado como: “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos RSU que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO)” (ABNT, 2004).

O lixiviado de aterro sanitário consiste em uma mistura originada da decomposição da matéria orgânica por ação dos micro-organismos, por infiltrações pluviométricas e pela umidade contida no próprio resíduo (Ahmed e Lan, 2012; Renou *et al.*, 2008; Koshy *et al.*, 2007; Giordano *et al.*, 2002). As águas pluviais, ao se infiltrarem no aterro, arrastam nos resíduos sólidos substâncias que vão originando outras, e formando a diversificação deste lixiviado podendo conter matéria orgânica dissolvida ou solubilizada, nutrientes, produtos intermediários da digestão anaeróbia dos resíduos, como ácidos orgânicos voláteis, substâncias

químicas, como metais pesados (cádmio, zinco, mercúrio) ou organoclorados, oriundos do descarte de inseticidas e agrotóxicos, além de micro-organismos (Lins, 2003).

Dentre os poluentes presentes no lixiviado existem cinco grupos: matéria orgânica dissolvida expressa pela demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio ou pelo carbono orgânico total, incluindo ácidos fúlvicos e húmicos; macrocomponentes inorgânicos Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH_4^+ , Fe^{+2} , Mn^{+2} , SO_4^{-2} , HCO_3^- ; elementos traços: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn; compostos orgânicos xenobióticos presentes em baixas concentrações, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados, e; outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, que são encontrados em baixíssimas concentrações (Castilhos Jr. *et al.*, 2006).

Ao longo do tempo, um aterro sanitário passa por transformações e tanto os gases quanto o lixiviado sofrem variações (Moravia, 2010). Essas variações classificam o aterro em quatro fases: fase de transição (0-5 anos), fase ácida (5-10 anos), fase de fermentação metanogênica (15-20 anos) e fase de maturação final (acima de 20 anos) (AZIZ *et al.*, 2010). Com o passar dos anos os lixiviados foram classificados pelos engenheiros em “novos” e “antigos”. Os lixiviados “novos” são passíveis de tratamento biológico, pois apesar da elevada concentração de matéria orgânica, esta é de fácil biodegradabilidade (Mauricio, 2010). Os lixiviados “antigos” por terem compostos quase que exclusivamente de recalcitrantes, refratários e outros oriundos de decomposição, como amônia, por exemplo, necessitam de tratamento diferenciado (Moravia, 2010).

Com o envelhecimento do aterro, a decomposição biológica dos resíduos sofre uma mudança de um período relativamente curto para um período longo de decomposição e que se apresentam distintamente: a fase ácida e a fase metanogênica. Na fase ácida a ação de micro-organismos acidogênicos predomina, os quais convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos parcialmente degradados, como ácidos orgânicos (principalmente o ácido acético) e um pouco de calor (Aziz *et al.*, 2010).

A composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de uma célula para outra dentro do mesmo aterro, como também entre épocas do ano, essas variações fazem com que os lixiviados apresentem níveis de tratabilidade diferentes de aterro para aterro (Raghab, 2013).

Lange e Amaral (2009) observaram que a baixa biodegradabilidade de alguns desses lixiviados, pode estar relacionada à idade desses aterros, uma vez que a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento da idade dos aterros. Consideraram também que, como os lixiviados apresentam valores elevados de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal, são

necessários processos que permitam sua remoção, corroborando o observado por Maurício (2010) e Moravia (2010).

De acordo com Souto (2009), os processos químicos estão associados a mudanças de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas no interior do aterro. A decomposição física, no entanto, envolve as etapas de sorção e difusão entre o resíduo e a água.

A formação e liberação do lixiviado ainda permanece por cerca de mais de 50 anos após o fechamento do aterro sanitário (Calabrò *et al.*, 2010). A elevada concentração de íons cloretos presentes no lixiviados pode causar interferências no tratamento de remoção, tanto de matéria orgânica, quanto na remoção de amônia por processos biológicos (Calabrò *et al.*, 2010).

2.2 Tratamento de Lixiviado

Os processos biológicos não são suficientes para o tratamento dos lixiviados, devendo ser feitas associações com processos físico-químicos, para que estes efluentes se enquadrem nas especificações estabelecidas pelos órgãos ambientais responsáveis pela região onde o aterro sanitário está localizado (Jardim, 2006).

Castilhos Jr. et al. (2006) relatam que dentre os processos atualmente mais empregados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, incluem-se: a recirculação de lixiviado, utilização de lagoas de estabilização, o uso de filtros anaeróbios, processos de lodos ativado, estações de tratamento de esgoto (ETE), tratando conjuntamente esgotos com lixiviados de aterro sanitários, coagulação/floculação, eletrofloculação e adsorção. Destaca-se também nos processos empregados para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário, as barreiras reativas permeáveis (Zhang, 2013).

Especialmente, torna-se difícil a prescrição e adoção de uma única técnica eficaz de tratamento, posto que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável para outro aterro.

Tabela 1 mostra algumas das tecnologias mais utilizadas no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos no Brasil (Mauricio, 2014).

Tabela 1 - Alguns processos utilizados no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos.

Tratamentos Biológicos	Tratamentos Físico-químicos
Processos de Lodo Ativos; Lagoas de Estabilização; Filtros Biológicos; Reator anaeróbico de Fluxo ascendente e manta de lodo.	Coagulação/Floculação; Precipitação química; Adsorção; Evaporação; Recirculação de lixiviado; Remoção por arraste.

(Fonte Mauricio, 2010)

De acordo com Moravia (2007), alguns processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos. São eles os processos oxidativos avançados (POA), os processos de troca iônica e os processos de separação por membranas (PSM), obtendo-se bons resultados no tratamento desses efluentes.

Os processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com separação de membranas, tem se mostrado uma opção econômica e vantajosa (Habert *et al.*, 2006) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O emprego de processos combinados promove a degradação ou até a mineralização da matéria orgânica refratária (Gomes, 2009).

A remoção ou redução do teor de nitrogênio amoniacal nos lixiviados de aterros sanitários pode ser realizada através de diferentes tecnologias, tais como: processos biológicos, remoção por arraste, adsorção por carvão ativado, troca iônica (Boyer, 2014). O método de troca iônica que é desenvolvido com resinas orgânicas é muito seletivo, porém oneroso. Neste contexto são sugeridos materiais alternativos, e entre eles as zeólitas vêm se destacando (Boyer, 2014).

2.3 Barreiras de Proteção para Aterros Sanitários

Os sistemas de barreiras de proteção ou “*liners*” são camadas para impermeabilização e, dependendo da necessidade, podem constituir um complexo aparato de dispositivos de proteção e monitoramento da qualidade ambiental do empreendimento, contendo drenos de coleta de lixiviado, lisímetros e poços de monitoramento, além das barreiras de proteção propriamente ditas (Bouazza, 1998 e Bouazza, 2002).

Os *liners* com a presença de materiais argilosos em sua composição podem ser classificados em três grupos principais: *liners* naturais de argila, *liners* de argila compactada e *liners* de argila com geossintéticos (*Geosynthetic clay liners*) (Daniel, 1993; Knop, 2007; Rowe, 2010).

Lengen e Siebken (1996) afirmam que as barreiras de impermeabilização mais antigas utilizavam apenas solos compactados em suas estruturas. Com o passar do tempo, sistemas de impermeabilização evoluíram e passou a fazer uso de diversos materiais, como por exemplo, concreto; emulsões asfálticas; solo-cimento; membranas de bentonita; misturas de areia e bentonita; polietileno clorosulfurado (Hypalon); cloreto de poli vinílico (PVC); polietileno (PE); polietileno clorado e borracha butílica (Boff, 1998; Uhde *et al.*, 2019).

As barreiras de proteção constituídas por materiais naturais precisam apresentar uma baixa condutividade e uma boa caracterização do meio físico, tal como a estabilidade e uniformidade do solo, para que recalques diferenciais não ocorram, pois ele serve de barreira geológica à penetração de substâncias contaminantes. A caracterização envolve investigações no local, ensaios laboratoriais e execução de sondagens para investigações preliminares de condições geológicas da estrutura do solo e da rocha, bem como a caracterização do regime hidrogeológico (Keller *et al.*, 1986 *apud* Valadão, 2008).

Alguns órgãos ambientais, como a CETESB (1993) e USEPA (1993), e autores da área, como Macambira (2002), Piedade Junior (2003) e Souza (2009), recomendam solos com coeficiente de permeabilidade igual ou inferior a 10^{-9} m/s. Ressalta-se que, além dos baixos valores de permeabilidade, estes solos devem estar livres de imperfeições como falhas, trincas, fraturas, juntas, fissuras, perfurações, entre outros. No entanto, é difícil e de custo elevado a determinação “in situ” do coeficiente de permeabilidade dos materiais de revestimento natural. Por esta razão, recomenda-se a construção de barreiras de revestimento ao invés da utilização singular do solo natural da área (EPA, 2000).

Com relação aos solos compactados de barreiras impermeabilizantes, os argilominerais, que são os minerais secundários existentes na fração argila do solo, também são importantes constituintes, visto sua grande superfície específica dotada de excesso de cargas elétricas negativas que permitem reter cátions, formando ligações estáveis com a matéria orgânica do solo. Os argilominerais também oferecem propriedades coloidais como afinidade pela água e pelos íons nela dissolvidos. Logo, são capazes de reter uma grande quantidade de água, tornando-se expansivos com a absorção desta ou de outros líquidos (Lepsch, 2002; Sampaio, 2011).

Ao se adotar solo compactado como impermeabilização do aterro é necessário a realização de um diagnóstico do mesmo, analisando a composição granulométrica, limite de liquidez e plasticidade, além de ensaios de massa específica (Locastro e Angelis, 2016).

Para melhorar a performance dessa barreira impermeabilizante pode-se aumentar a espessura da camada de solo ou melhorar a compactação para, dessa maneira, reduzir o índice de vazios (Almeida *et al.*, 2010). A bentonita é um material capaz de ocupar todos os espaços vazios entre os grãos, tornando praticamente impermeável (Obladen *et al.*, 2009).

As barreiras de produção são compostas basicamente por camadas de drenagem e impermeabilização, conforme Figura 4.

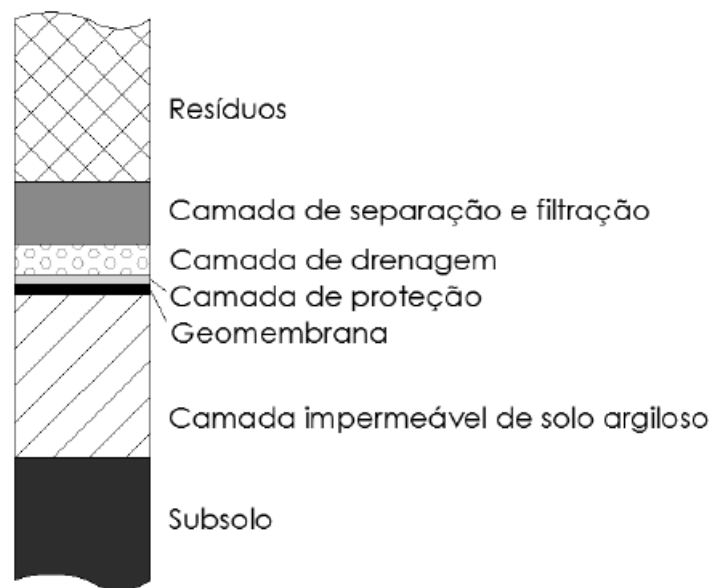


Figura 4 – Esquema revestimento de impermeabilização para aterro. (Figura Adaptada de Boscov, 2008)

2.4 Geomembrana

O conceito de bloquear (confinar, parar) os resíduos por barreiras impermeáveis consistem em proteger os resíduos da entrada de líquidos externos e o subsolo da infiltração dos percolados e gases provenientes do aterro (Vertematti, 2004). O mais utilizado em aterros sanitários é o PEAD (polietileno de alta densidade), que atua como impermeabilizante do solo, protegendo mananciais e o lençol freático.

Segundo Vertematti (2004), geomembrana nada mais é do que um “Produto bidimensional de baixíssima permeabilidade, composto predominantemente por materiais termoplásticos, elastoméricos e asfálticos, utilizado para controle de fluxo e separação, nas condições de sollicitação”.

A geomembrana PEAD possui densidade de $0,941 \text{ g/cm}^3$ a $0,959 \text{ g/cm}^3$, o que ajuda na resistência química por dificultar a entrada de líquidos e gases, e permeabilidade em torno de

10^{-10} cm/s, podendo ser considerada impermeável (Feldkircher, 2008). A fim de se obter sistemas mais restritivos, é interessante a combinação de geossintéticos e solos compactados. A junção diminui consideravelmente a permeabilidade (10^{-12} cm/s) e minimiza a possibilidade de desastres ambientais. Com o propósito de diminuir ainda mais a permeabilidade, pode-se realizar uma dupla camada de geomembrana e solo, dessa forma, o coeficiente de permeabilidade chega a 10^{-14} cm/s (Locastro e Angelis, 2016). A Tabela 2 mostra algumas vantagens e desvantagens dos principais tipos de geomembrana.

Tabela 2 – Uso de geomembrana.

Tipos de Geomembrana	Vantagens (V) e Desvantagens (D) das Geomembranas
PEAD e PEBD – Polietileno de alta e baixa densidade	Boa resistência contra diversos agentes químicos (V)
	Boas características de resistência e solda (V)
	Boas características de resistências mecânica (V)
	Bom desempenho a baixas temperaturas (V)
	Baixo atrito de interface, se for de superfície lisa (V)
	PEAD é relativamente rígido (D)
	PEBD é mais flexível (V)
	Formação de rugas: difícil conformação ao subleito (D)
	Sujeito ao <i>stress cracking</i> . (D)

(Fonte Adaptada de Vertematti, 2004)

No entanto, é importante o cuidado de projeto, instalação e operação da geomembrana, visto que fatores como danos causados pela instabilidade de taludes e contato com produtos químicos agressivos podem afetar as propriedades da mesma, ocasionando defeitos ou falhas que prejudicarão a funcionalidade da camada impermeabilizante de base do aterro (Needham, Smith e Gallagher, 2006).

2.5 Membrana

Os primeiros estudos relativos a fenômenos que ocorrem em membranas datam de 1748 e foram realizados por um monge francês chamado Nollet. Ele evidenciou, pela primeira vez, as características de permeabilidade e seletividade de uma membrana (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

As técnicas de preparo de membranas possibilitam o desenvolvimento e fabricação de membranas sintéticas e melhorias nos polímeros já obtidos, de forma a melhorar a qualidade e otimizar os processos de separação por membranas.

Os Processos de Separação com Membranas (PSM) como diálise e microfiltração já são conhecidos desde 1930, mas eram utilizados apenas em pequenas escalas. Não evoluiu muito

para uma escala industrial devido, especialmente aos baixos fluxos permeados resultantes das elevadas espessuras das membranas disponíveis (Habert, Borges e Nobrega, 2006, Silva, 2008).

Segundo Moravia (2010), o uso de (PSM) nas últimas décadas teve ênfase principalmente nos países europeus, onde, Gierlich e Kolbach (1998), mencionavam esta tecnologia no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. As membranas de separação do tipo microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) foram lançadas no mercado para a utilização no tratamento de efluentes industriais, promovendo um grande avanço na área de Engenharia Ambiental (Habert *et al.*, 2006).

Esses processos começaram a se estabelecer comercialmente nos mais diversos setores industriais: químico (Faiz; Li, 2012; Sachit; Veenstra, 2014), farmacêutico (Haelssig; Trembla; Thibault, 2012), e outros, se tornando uma alternativa em relação aos processos clássicos de separação, por exemplo, destilação, absorção e extração. As vantagens apresentadas pelos PSM são a seletividade, uma vez que a separação ocorre devido à diferença entre as propriedades dos compostos (massa molar, carga, polaridade, e outros) e a economia de energia, já que, em geral, tais processos não envolvem mudança de fase, visto que os mesmos são geralmente conduzidos à temperatura ambiente, sendo adequados para substâncias termolábeis (Mello; Petrus, Hubinger, 2010; Camelini *et al.*, 2013).

Uma segunda geração de membranas corresponde a das membranas poliméricas modificadas ou membranas poliméricas funcionais, seguidas pela geração das membranas inorgânicas e, mais recentemente, das membranas híbridas orgânica-inorgânicas (Ulbricht, 2006), que restringe a permeação de determinados constituintes solutos (ou sólidos suspensos), maiores que o tamanho dos poros da membrana, chamado de concentrado ou retido (Scott, 1995; Ordóñez *et al.*, 2005).

Uma membrana pode ser definida como uma interface entre duas fases adjacentes (uma fase é denominada de alimentação e a outra fase é de permeado) agindo como uma barreira seletiva, sólida ou líquida, a qual restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, quando da aplicação de algum tipo de força externa (Proença, 2009; Fukurozaki, 2006; Habert, Borges e Nobrega, 2006; José, 2001; Peisino, 2009; De Souza, 2006; Bastos, 2005).

Esse transporte, de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Muller, 2009), pode ocorrer por difusão ou advecção, sendo induzido por um gradiente de potencial químico (pressão, concentração ou temperatura) ou potencial elétrico (Martí-Calatayud, 2013;

Zaslauschi, *et al.*, 2013; Wang, *et al.*, 2013; Jorissen, *et al.*, 2002). Dependendo do tipo de transporte e da força motriz, têm-se diferentes os PSM (Gomes, 2006).

A classe de membranas poliméricas foi observada como um grande avanço na preparação das membranas de compósito de filme fino, do inglês, *thin film composite*. O conceito de polimerização interfacial (IP) foi introduzido por Morgan em 1965, gerando enorme interesse nos setores comerciais e industriais com grandes conquistas em se produzir membranas com combinação de fluxo e rejeição de permeado. Esse novo conceito com uma camada seletiva ultrafina formada por ligações cruzadas ou reticulação (crosslinking) entre monômeros reativos pode ser facilmente estabelecida sobre um suporte poroso, que conduz à excelente seletividade (Lau *et al.*, 2012). Ademais, o controle da camada seletiva e do suporte poroso em membranas TFC pode ser obtido de forma independente e otimizado para atender a seletividade e permeabilidade desejadas oferecendo excelente resistência mecânica (Lau *et al.*, 2012).

Os procedimentos complementares para a produção de membranas poliméricas compreendem geralmente reações de funcionalização dos polímeros, de modo a incluir grupos funcionais que propiciem sua utilização como membrana (Kerres, 2001).

Conforme dito anteriormente, membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases, restringindo a passagem total ou parcial de uma ou várias espécies presentes nas fases. A Figura 5 demonstra a geração de duas correntes, uma denominada “concentrado”, mais rica na espécie menos permeável, e outra, chamada “permeado”, mais diluída em relação a esta mesma espécie.

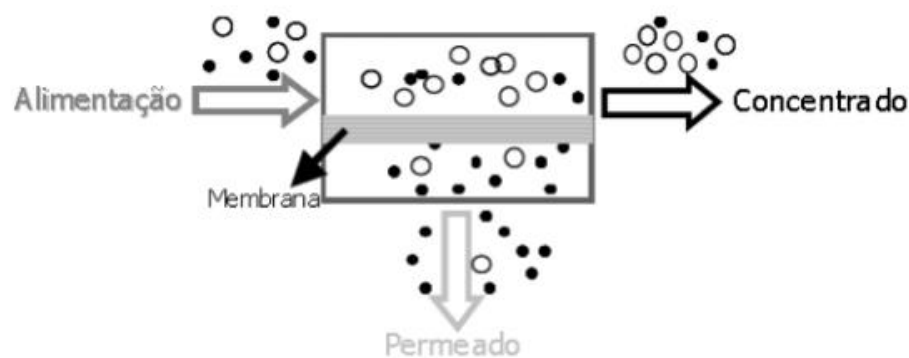


Figura 5 - Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana. (Fonte: Habert *et al.*, 2006).

As membranas de separação podem ocorrer por diferença na interação dos permeantes por mecanismo de sorção-difusão ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as

partículas ou moléculas. Sendo que na primeira ocorrência as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana, e na segunda ocorrência as membranas são consideradas porosas e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo. Segundo Muller (1987), a aplicação de determinada membrana depende basicamente de sua morfologia e do material que a constitui.

As duas podem apresentar variações na sua morfologia ao longo da espessura, sendo então denominadas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), conforme Figura 6.

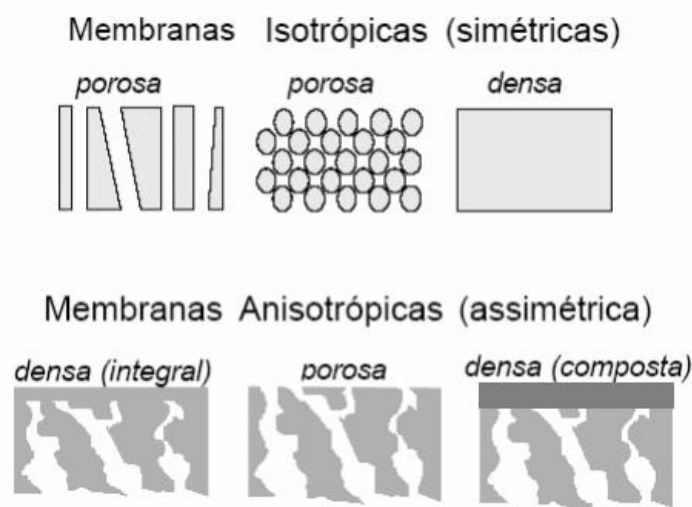


Figura 6. Representação esquemática das principais morfologias de membranas. (Fonte: Habert et al., 2006).

Como citado acima, no modelo de sorção e difusão, os permeantes dissolvem no material da membrana e então difundem através desta, desorvendo no lado de menor pressão parcial, conforme Figura 7.

A Figura representa o transporte através de membranas densas. Os componentes são separados devido às diferenças de solubilidade e de mobilidade dos permeantes no material que constitui a membrana (Baker e Wijmans, 1995).

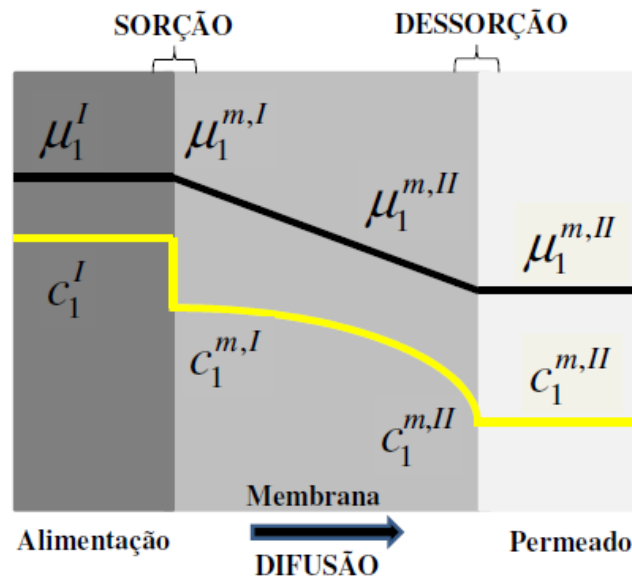


Figura 7 - Representação do transporte através de membranas densas. Onde c_1 – Concentração do soluto de interesse, μ_1 – Potencial químico do soluto de interesse; *I* – Lado da alimentação; *II* – Lado do Permeado; *m* – Membrana (Fonte: Baker e Wijmans,1995).

A difusão é um fenômeno cinético relacionado com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica e a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Esta etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e também das interações permeante-permeante e permeante-membrana (Feng e Huang, 1997). A etapa de desorção, normalmente, não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os permeantes passem rapidamente para o permeado.

Segundo Baker, 2004, a matemática que descreve o transporte realizado correlacionando o fluxo permeado, J_i , de um determinado componente ao gradiente de seu potencial químico é mostrado na Equação (1).

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

O gradiente de potencial químico do componente é $\frac{d\mu_i}{dx}$ e L_i é um coeficiente fenomenológico de proporcionalidade. A força-motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração. O potencial químico é descrito pela Equação (2).

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i x_i) + v_i dp \quad (2)$$

A fração molar do componente i é x_i ; γ_i é o coeficiente de atividade; p é a pressão e v_i é o volume molar do componente i . Nas fases incompressíveis, tais como membranas sólidas, o volume não muda com a pressão, sendo considerado constante. Sendo assim, a integração da Equação (2) em relação à concentração e pressão assume a forma expressa na Equação (3).

$$\mu_i = \mu_i^0 RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i (p - p_i^0) \quad (3)$$

Onde μ_i^0 é o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^0 . Para gases compressíveis, o volume molar muda com a pressão, portanto, utilizando a Lei dos Gases Ideais, a integração da Equação (2) resultaria na Equação (4).

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (4)$$

Assegurando que o potencial químico na referência, μ_i^0 , é o mesmo nas Equações (3) e (4) e a pressão de referência p_i^0 podendo ser definida como a pressão de vapor na saturação p_i^{sat} , as equações podem ser reescritas na Equação (5) e para o permeante presente na membrana como na Equação (6).

$$\mu_i = \mu_i^0 RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i (p - p_i^{sat}) \quad (5)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^{sat}} \quad (6)$$

Considera-se que há equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. A segunda consideração é que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração.

Na primeira consideração, o potencial químico da espécie na fase fluida e na fase membrana, podem ser equiparados, obtendo-se a relação entre as concentrações do componente na fase fluida e na membrana, como descrito pela Equação (7).

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0} c_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)} p_{i_{sat}}} p_0 \quad (7)$$

Sendo $c_{i_0} \cdot p_0$ a pressão de i na alimentação, p_{i_0} , pode-se escrever a Equação (8).

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)}} \frac{p_{i_0}}{p_{i_{sat}}} \quad (8)$$

O termo $\gamma_{i_0} / p_{i_{sat}} \gamma_{i_0(m)}$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i .

A relação entre as concentrações do componente i na interface alimentação/membrana (índice 0) pode ser descrito conforme a Equação (9). Igualmente para a concentração do componente i na interface membrana/permeado (índice l) pode ser descrito pela Equação (10).

$$c_{i_0(m)} = S_i p_{i_0} \quad (9)$$

$$c_{i_l(m)} = S_i p_{i_l} \quad (10)$$

Avaliando o regime estabelecido e substituindo a expressão do potencial químico em função da concentração, tem-se o fluxo através da membrana do componente em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado, ou seja, descrito de acordo com a primeira lei de Fick, Equação (11).

$$J = \frac{D_i (c_{i_0(m)} - c_{i_l(m)})}{l} \quad (11)$$

Onde l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. A mudança das equações de equilíbrio nas interfaces da membrana com as fases fluidas fornece a Equação (12).

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad (12)$$

O produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na Equação (13).

$$J_i = \frac{P_i(p_{i0} - p_{i_l})}{l} \quad (13)$$

A equação simplifica os sistemas que se comportam de acordo com as considerações anteriormente, logo, há um gradiente de concentração na membrana, mas não há um gradiente de pressão. A sorção de um componente dentro da membrana é proporcional à sua atividade no gás adjacente, mas independe da pressão total. Dessa forma, a permeabilidade também pode ser escrita a partir da Equação (14).

$$P_i = \frac{D_i \gamma_i}{\gamma_{i(m)} p_{i_{sat}}} \quad (14)$$

É relevante demonstrar que os elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com: alto coeficiente de difusão D_i , limitada afinidade para a fase fluida γ_i , alta afinidade pelo material da membrana $\gamma_{i(m)}$, e uma baixa pressão de saturação $p_{i_{sat}}$. Contudo o aumento da massa molar dos permeantes causa uma diminuição tanto no valor de $p_{i_{sat}}$ quanto no valor de D_i , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade. Nos polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade diminui drasticamente com o aumento da massa molar. Nos polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. A $p_{i_{sat}}$ é o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite como relatou Baker e Wijmans, 1995. A fase experimental da permeabilidade pode ser obtida através do rearranjo da Equação (13), resultando na Equação (15).

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p / l} \quad (15)$$

A permeabilidade é função do fluxo quantidade do permeante i por unidade de tempo e área, que passa através de um filme de espessura l por unidade de pressão. A separação de uma membrana é descrita como a razão entre os componentes no permeado sobre a razão destes componentes na alimentação, resultando na conhecida seletividade α_{AB} , como exemplificado na Equação (16).

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (16)$$

Sendo y_i a fração molar do componente i no lado do permeado, e x_i a fração molar do componente i na alimentação.

Como descrita anteriormente, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e de difusão. A solubilidade e a difusividade em um material polimérico são funções de muitas variáveis, principalmente da natureza química do polímero e do permeante (Koros e Moaddeb, 1996).

A Lei de Henry mostra-se adequada para analisarmos o fenômeno de sorção em polímeros elastoméricos ou quando a concentração de gás no polímero é muito pequena, apresentando elevada mobilidade segmental, como expressa a Equação (17).

$$C = K_D \cdot p \quad (17)$$

Sendo C a concentração do gás no polímero, proporcional à pressão aplicada p e K_D a constante de Henry ou o coeficiente de sorção. A isoterma de sorção neste caso tem o comportamento como mostrado na Figura 8A.

Quando ocorrem fortes interações entre o polímero e o permeante, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry, sendo observado pela Figura 8B (Baker, 2004).

Para polímeros vítreos, diferentes modelos têm sido propostos para correlacionar a pressão parcial do gás com sua concentração no polímero (Pollo, 2008). O modelo de dupla-sorção dentre estes citados tem sido o mais utilizado. Neste caso, como indicado na Figura 8C, a isoterma de sorção apresenta uma curvatura a baixas pressões tornando-se linear a pressões mais elevadas.

No modelo de dupla-sorção pressupõe que a sorção do gás em um polímero ocorre em duas regiões distintas. Na primeira região, o gás na concentração C_D dissolve no polímero, utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas, denominado de volume livre acessível do polímero, sendo descrita pela lei de Henry, expressa pela Equação (17). Na segunda região, o gás dissolve, com concentração C_H , em microcavidades fixas na estrutura polimérica que se comportam como sítios de adsorção, sendo descrita pela isoterma de Langmuir. Em seguida, a

concentração total do gás dissolvido em um polímero vítreo é a soma das duas regiões, como Equação (18).

$$C = C_D + C_H \quad (18)$$

A isoterma da Figura 8D representa uma combinação da isoterma C em baixas pressões, e B em pressões mais altas. O ponto de inflexão delimita a transição entre o estado vítreo e elastomérico.

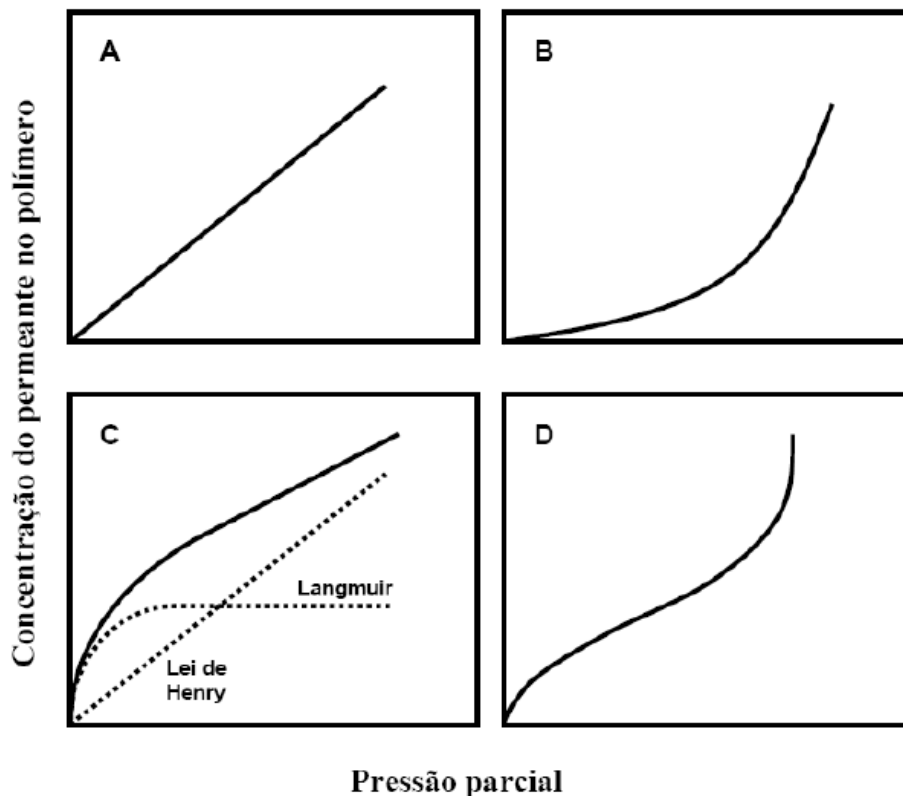


Figura 8 - Isothermas de sorção típicas observadas em polímeros. (Figura Adaptada de Rogers et al., 1965).

Em uma matriz polimérica quando um penetrante difunde, as moléculas do polímero devem encontrar uma nova distribuição consistente com a concentração do penetrante. Esta alteração leva a uma condição de equilíbrio que, dependendo do estado (elastomérico ou vítreo) em que se encontra o polímero, pode ser instantâneo ou não (Habert et al., 2006). Muitos modelos têm sido descritos no processo de difusão em materiais poliméricos. Genericamente, estes modelos podem ser divididos como moleculares ou baseados no volume livre.

Os modelos moleculares consideram as forças de interação atuando entre o penetrante e o polímero, do mesmo modo como a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Entre esses modelos, o proposto por Meares em 1954 considera que a difusão depende da energia de

ativação necessária para vencer as forças coesivas e separar os segmentos de cadeia resultando em um volume cilíndrico, permitindo que as moléculas penetrantes se desloquem (Habert et al., 2006). Os modelos de volume livre são baseados na teoria de Cohen-Turnbull em 1959, que considera que as flutuações aleatórias resultam em uma densidade local, criando espaços suficientes para permitir o deslocamento do penetrante.

2.6 Poli (álcool vinílico) - PVA

Um composto bastante instável é o álcool vinílico que se transforma espontaneamente em acetaldeído. Motivo este da obtenção do PVA, método indireto de polimerização do acetato de vinila formando poli (acetato de vinila) (PVAc), este composto é então hidrolisado a poli (álcool vinílico), o PVA, formando um composto semicristalino, hidrofílico e constituído pela repetição das unidades monoméricas (CH_2CHOH) (Mano *et al.*, 1999). A Figura 9 mostra a fórmula estrutural do PVA, restando unidades residuais de grupos acetatos a depender do grau de hidrólise do PVA formado.

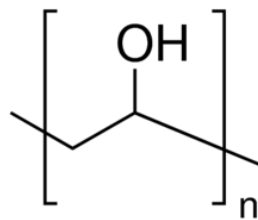


Figura 9 - Fórmula estrutural do PVA. (Fonte: Costa Jr 2008),

O PVA é um polímero hidrossolúvel e com alta hidrofiliidade, biocompatibilidade e não tóxico (Matsuyama et al., 1997; Kaczmarek *et al.*, 2007a). Sua solubilidade depende do Grau de Hidrólise (GH), de polimerização e da temperatura da solução. O PVA é largamente utilizado na indústria devido a sua alta capacidade de absorção de água (Kaczmarek *et al.*, 2007).

O aumento do GH traz consigo a diminuição da solubilidade em água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração (Costa Jr, 2008). Por essa razão, existem trabalhos que trazem o PVA como um polímero altamente hidrossolúvel e outros como uma estrutura mais cristalina e resistente à

água. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades gerais do PVA e a Tabela 4 mostra a influência do peso molecular e do grau de hidrólise em algumas propriedades do PVA (Costa Jr 2008; Hodgkinson e Taylor 2000).

Tabela 3 - Propriedades Gerais do PVA.

Propriedade	Grânulo branco ou pó
Massa específica	0,4 - 0,7
Temperatura de transição vítrea	58°C (parcialmente hidrolisado), 85°C (completamente hidrolisado)
Ponto de fusão	150-190°C (parcialmente hidrolisado) 210-230°C (completamente hidrolisado)
Estabilidade Térmica	Descoloração gradual em 100°C, Escurece rapidamente acima de 160°C Decomposição gradual acima de 180°C

*Fonte: (Costa Jr 2008, e Hodgkinson e Taylor 2000).

Tabela 4 - Influência do peso molecular e do grau de hidrólise nas propriedades do PVA.

Aumento do peso molecular	Aumento do grau de hidrólise
<ul style="list-style-type: none"> • Reduz a solubilidade; • Aumenta a resistência à água; • Aumenta a viscosidade; • Aumenta a resistência à tração; • Aumenta o poder de dispersão; • Reduz a flexibilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz a solubilidade; • Aumenta a resistência à água; • Aumenta a viscosidade; • Aumenta a resistência à tração; • Reduz o poder de dispersão; • Reduz a flexibilidade; • Aumenta a adesão em superfícies hidrofílicas; • Aumenta a cristalinidade.

*Fonte: (Costa Jr 2008, e Hodgkinson e Taylor 2000).

Mansur *et al.*, (2008) caracterizaram o PVA com diferentes graus de hidrólise por espectroscopia FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Nessa análise de espectroscopia FTIR, os pesquisadores encontraram as bandas características para o PVA parcialmente hidrolisado. Os filmes de PVA parcialmente hidrolisados, na faixa de 75-95%, são apreciavelmente solúveis em água a 40°C, enquanto que filmes de PVA totalmente hidrolisado, com grau de hidrólise maior que 98%, são insolúveis em água a baixa temperatura, isto porque no PVA com elevado grau de hidrólise os grupos hidroxila formam fortes ligações de hidrogênio inter e intramolecular com as moléculas do PVA, enquanto que no polímero parcialmente hidrolisado a formação destas ligações é impedida pelo grupo acetal residual (Rhim *et al.*, 2004).

O tratamento térmico de filmes de PVA pode ser adotado para aumentar a estabilidade em água pela promoção da cristalização. O grau de cristalinidade do PVA aumenta quase linearmente com a temperatura, e pode ser medido usando os métodos de Raios-X, infravermelho ou medidas de densidade (Toyoshima 1973). Como a temperatura do tratamento térmico aumenta, a temperatura para dissolução do PVA também aumenta. Na prática, filmes de PVA são secos em temperaturas próximas a 100°C, mas sua solubilidade em água não é significativamente diminuída. Para garantir resistência à água, é necessário o tratamento a altas temperaturas.

A imersão de filmes de PVA em água, dependendo do grau de cristalinidade, causa absorção de água e inchamento, ou mesmo eventual dissolução. O efeito do tratamento térmico no grau de inchamento é baseado na razão da massa de água absorvida e da massa do filme seco. O grau de inchamento diminui rapidamente com o aumento da temperatura no tratamento térmico, mas se torna quase constante acima de 180°C. Quando as condições de formação do filme são idênticas, o grau de inchamento é diretamente relacionado com o grau de cristalização e independe do grau de polimerização. Porém, o inchamento é governado não somente pelo grau de cristalinidade, mas também pelo comprimento médio das cadeias nas regiões amorfas. Este último efeito é predominante em baixos graus de cristalinidade (Toyoshima, 1973).

Ao longo dos anos o PVA vem sendo utilizado com filmes adesivos, embalagens de alimentos resistentes ao oxigênio e em membranas para pervaporação e dessalinização (Martinelli *et al.*, 2002).

O principal interesse em utilizar o PVA como matriz polimérica para utilização em membranas íon seletiva encontra-se no fato dele ser um polímero solúvel em água, dispensando o uso de solventes orgânicos para formação de filmes, a elevada resistência mecânica, excelente material anti incrustante, elevada resistência a produtos químicos e ainda por ter baixo custo (Rhim *et al.*, 2004; Martinelli *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2008 e Ahmad *et al.*, 2012).

Dois fatores podem comprometer a utilização de PVA em membranas íon seletivas: sua alta afinidade com água contribui para um grau de inchamento elevado, comprometendo a estabilidade dimensional da membrana e a falta de grupos iônicos condutores em sua estrutura. Assim, vários métodos têm sido relatados para preparar membranas com alta condutividade iônica baseadas em PVA (Rhim *et al.*, 2004; Bhinia *et al.*, 2012 e Lebrun *et al.*, 2002).

Os métodos mais utilizados a fim de tornar uma membrana de PVA “íon seletiva” são introduzir grupos sulfônicos (SO_3^-) ou amônio quaternário (NH_3^+) em sua estrutura. Estudos sobre diferentes técnicas de reticulação visam solucionar os inconvenientes da membrana de

PVA para aplicação em eletrodialise. Devido a sua hidrofilicidade, o PVA reage com uma grande quantidade de agentes reticulantes para formar géis.

A reticulação dos grupos hidroxilas forma uma rede tridimensional capaz de manter a sua estabilidade química, térmica e mecânica, além de proporcionar maior controle sobre absorção de água dependendo do agente reticulante e até mesmo permitir a inclusão de grupos iônicos carregados negativamente. Diante da versatilidade apresentada pelo PVA, os métodos descritos para sua reticulação são alcançados através de irradiação, tratamento térmico e reticulação química (Choi *et al.*, 2005; Martinelli *et al.*, 2002; Rhim *et al.*, 2004; Martinez-Felipe *et al.*, 2012 e Yang *et al.*, 2008).

A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (Cooney, 1999; Crini, 2005; Dabrowski, 2001; Gurgel, 2007; McKay, 1996). Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (Moreira, 2008).

Sendo uma operação de transferência de massa, a adsorção estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (Ruthven, 1984).

A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (Ruthven, 1984). Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos (Nascimento *et al.*, 2008). O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (Do, 1998).

Pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals (forças

dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (Nascimento et al., 2008).

2.7 Utilização de isothermas de adsorção para avaliar as membranas poliméricas

Geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção é o equilíbrio. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este usualmente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio aconteça, ou seja, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante.

Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Note que utilizando-se uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato, os gráficos de capacidade de adsorção (q) versus C_e podem ser obtidos a partir de resultados experimentais como exemplo da Figura 10. Usando a modelagem com equações de isothermas, então, a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (Cooney, 1999).

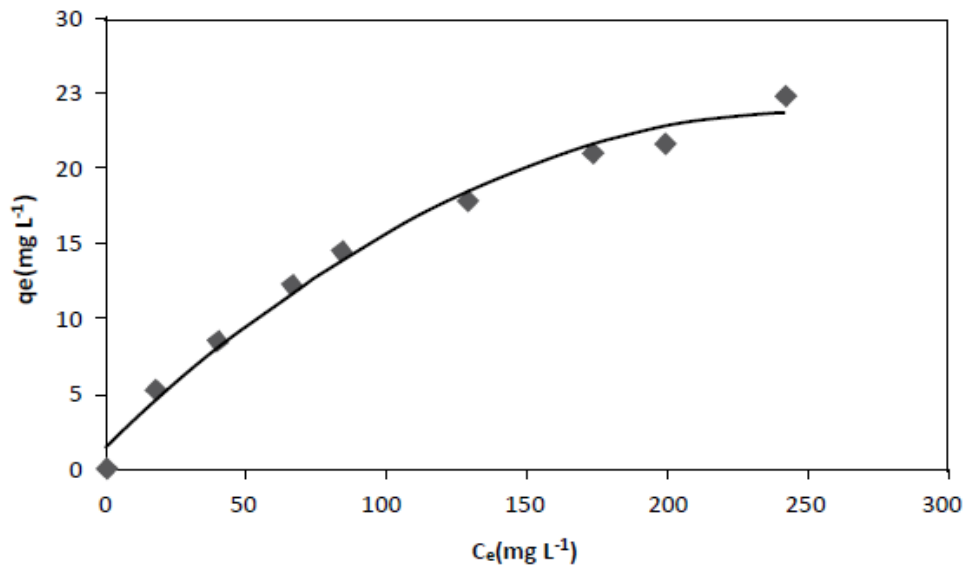


Figura 10 - Exemplo de isoterma de adsorção. (Fonte: Nascimento et al., 2014)

Um processo simples é a obtenção de uma isoterma de adsorção em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Ao chegar no equilíbrio de adsorção, encontramos a concentração final do equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). De tal modo, pode-se obter um gráfico de q versus C_e .

Contudo, precisa-se saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e), podendo ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) como por exemplo, a cromatografia gasosa ou líquida, a espectrometria no ultravioleta ou visível, a espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Para encontrar valores de q , precisamos fazer um balanço de massa, onde a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, conforme a Equação (19):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (19)$$

Onde, q é a capacidade de adsorção; C_0 : concentração inicial do adsorvato; C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio; V : volume da solução; m : massa do adsorvente. As unidades de medida para cada variável (q , C_0 , C_e e m) são muito importantes e ficam a critério do pesquisador, tomando somente o cuidado para a padronização das mesmas.

O termo isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Podendo ser, naturalmente, repetidos os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar um outro conjunto de dados q versus C_e para cada temperatura (Kinniburgh, 1986). Com isso o estudo verifica a influência da temperatura no processo de adsorção. Contudo as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 11.

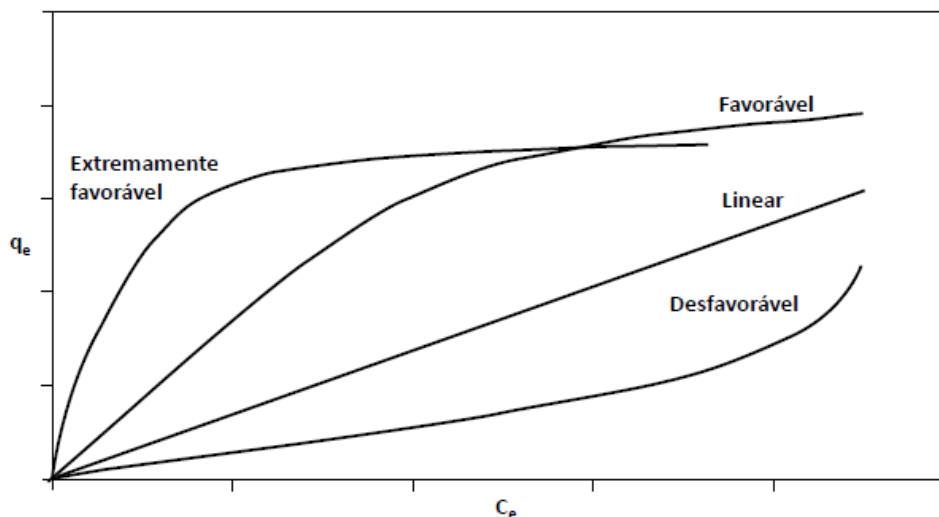


Figura 11 - Formas possíveis de isotermas de adsorção. (Figura Adaptada Fonte Moreira, Nascimento et al., 2014).

Ao analisar a isoterma linear verifica-se que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma favorável verifica-se que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e pôr fim na isoterma irreversível e na desfavorável verifica-se que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo

para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (Moreira, 2008).

Entre as isotermas mais utilizadas, encontra-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. O fato delas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares, contudo alguns autores o fizeram em seus trabalhos (Lima et al., 2012; Melo, 2013; Nascimento et al., 2012; Nascimento et al., 2014; Sousa Neto et al., 2013; Raulino, 2011; Vidal et al., 2012).

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, apresentando as seguintes pressuposições: há um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (Nascimento et al., 2014).

A Equação (20) representa a isoterma de Langmuir (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (20)$$

onde q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

De acordo com Febrianto et al., (2009) dentro do modelo de Langmuir, a capacidade da saturação q_{max} é suposto para coincidir com a saturação de um número fixo de locais de superfície idênticas e como tal, deve logicamente ser independente da temperatura.

Uma solução de íons é posta com o adsorvente (membrana) e o sistema atinge o equilíbrio. Esse estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente, ou seja, o conceito de “equilíbrio” implica que a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim que as suas velocidades são iguais. Considerando a velocidade de adsorção proporcional à concentração do adsorvato no líquido (C_e), e para a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia ($1 - \theta$), onde θ é a fração da superfície coberta (Sohn e Kim, 2005), tem-se a Equação (21), onde K_1 é constante para adsorção.

Considerando que os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia, logo, são homogêneos, K_1 assume o mesmo valor para todos os sítios. Podemos admitir o fato de que a cobertura da superfície se dá de maneira mono (molecular ou elementar), assim, somente é possível a formação de uma monocamada, então a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \theta)$ isto é, a total cobertura (adsorção) estará completa quando $\theta = 1$.

$$\text{Taxa de Adsorção} = K_1 C_e (1 - \theta) \quad (21)$$

De maneira análoga, como considerado na taxa de adsorção, faz-se para a taxa de dessorção, Equação (22), considerando que o sistema se encontra em equilíbrio, portanto, K_2 é constante para a dessorção. Como o sistema encontra-se em estado de equilíbrio, pode-se igualar as duas taxas como na Equação (23).

$$\text{Taxa de Dessorção} = K_2 \theta \quad (22)$$

$$K_1 C_e (1 - \theta) = K_2 \theta \quad (23)$$

Resolvendo θ e tomando $K_L = \frac{K_1}{K_2}$ temos a Equação (24).

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (24)$$

Normalmente, opta-se por trabalhar em termos da quantidade, onde q é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, em vez de θ . Para que q e θ sejam proporcionais obtemos a Equação (25), onde q_{max} é outra constante.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (25)$$

A Equação (25) é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} (Itodo, Itodo e Gafar, 2010), como mostrado nas Equações (26) a (29).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (26)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (27)$$

$$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e} \quad (28)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e \quad (29)$$

Usualmente as duas primeiras equações são mais utilizadas. Adotando como base a Equação (26), a construção do gráfico $\frac{1}{q}$ versus $\frac{1}{C_e}$ irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $\frac{1}{(K_L q_{max})}$ e interceptação $\frac{1}{q_{max}}$. Admitindo os valores da inclinação e a interceptação, calculamos rapidamente os valores para os dois parâmetros K_L e q_{max} .

A Figura 12 demonstra dados obtidos por Sousa Neto *et al.* (2013) em estudo da adsorção de íons metálicos Cu^{2+} em esferas de sílica-EDTA, onde um gráfico é construído a partir da Equação (27).

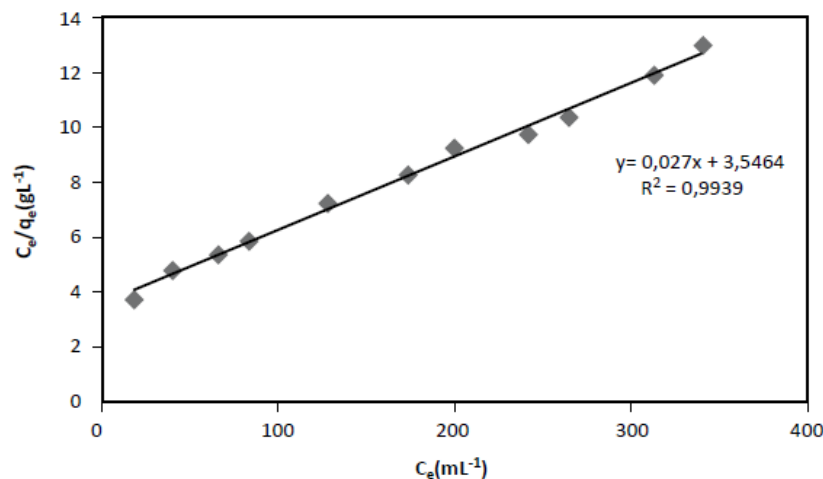


Figura 12 - Gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e para determinação dos parâmetros de Langmuir.

(Fonte Adaptada de Nascimento *et al.*, 2014)

Sousa Neto *et al.*, 2013 utilizaram os métodos linear e não linear para fins de comparação. Em um sistema de otimização, uma função erro necessita ser definida para

evolução do modelo. Neste estudo Melo utilizou a soma do quadrado dos erros (*SSE*) que é a função erro mais utilizada na literatura, expressa pela Equação (30). *SSE* fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (Foo e Hameed, 2010; Nascimento et al., 2014).

$$SSE = \sum_{i=1}^p (q_{exp} - q_{cal}) \quad (30)$$

Onde q_{exp} é a capacidade experimental e q_{cal} é a capacidade calculada.

Como o método não linear se baseia em tentativas de estimação de valores para, em seguida, o programa calcular os melhores valores dos parâmetros dentro de um menor erro, a fim de não se tornar cansativo, uma estratégia importante é a estimação dos parâmetros pela forma linear e depois, com os valores definidos, submetê-los ao programa e, assim, este deverá ajustar os valores obtidos de maneira a obter um menor erro possível (Nascimento et al., 2014). Como exemplo, a Tabela 5 mostra os parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, utilizando os dois métodos. Os modelos linear e não linear foram comparados utilizando-se o valor de R^2 como referência.

Tabela 5 - Mostra os parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, utilizando os dois métodos

Íon metálico	Modelo	Parâmetros			
		q_{max}	K_L	R^2	SSE
Cu ²⁺	Linear	37,03	$7,6 \times 10^{-2}$	0,99	0,65
	Não linear	37,64	$7,2 \times 10^{-2}$	0,99	$1,5 \times 10^{-2}$
Cd ²⁺	Linear	22,83	$3,4 \times 10^{-2}$	0,99	1,06
	Não linear	23,67	$2,9 \times 10^{-2}$	0,99	0,53
Zn ²⁺	Linear	39,52	$1,0 \times 10^{-2}$	0,99	0,61
	Não linear	36,38	$1,2 \times 10^{-2}$	0,99	0,28

Fonte: (MELO, 2012; Nascimento et al., 2014).

Muito usado no modelo de Langmuir e correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o valor de R_L descrito como fator de separação, é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L , esse valor de R_L é obtido pelo uso da Equação (31).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (31)$$

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$, sendo $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (Erdogan et al., 2005, Nascimento et al., 2014). Os valores para R_L no processo de adsorção são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo.

Íon metálico	Faixa de R_L
Cu^{2+}	0,99 - 0,29
Cd^{2+}	0,41 - 0,12
Zn^{2+}	0,85 - 0,17

Fonte: (MELO, 2012; Nascimento et al., 2014).

O modelo de Freundlich pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Ciola, 1981; Mckay, 1996). O modelo de Freundlich considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (Freundlich, 1906 apud Febrianto, 2009). A Equação (32) assume a forma da isoterma de Freundlich, podendo ser expressa na forma linearizada, assumindo os logaritmos de cada lado da equação, conforme a Equação (33).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (32)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (33)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Do mesmo modo, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (Febrianto, et al., 2009).

Geralmente uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10, ou seja, quanto maior o valor de n , menor será o valor de $1/n$, e mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Uma outra observação é quando o valor $1/n$ for igual a 1, indicando que a adsorção é linear, logo, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Por outro lado, quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (Delle-Site, 2001).

A equação de Freundlich é impossível de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações muito elevadas, com isso a equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, porque se tem uma concentração muito baixa. Assim, trabalhos a partir disso encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (Cooney, 1999).

A partir disso, os parâmetros de isoterma Freundlich são calculados por análise de regressão linear e não linear, adquiridos juntamente com a função erro, observados na Tabela 7 (Melo et al., 2012; Nascimento et al., 2014),

Nos modelos lineares e não lineares são comparados tanto pelo valor de R^2 como pelo valor de função erro. Nos íons estudados, os valores de R^2 , tanto para modelos lineares como para modelos não lineares, estão bem próximos. Com isso o valor da função erro é menor para os modelos não lineares, obtendo resultados satisfatórios na representação dos dados experimentais.

Tabela 7 - Parâmetros para a isoterma linear e não linear de Freundlich.

Íon metálico	Modelo	Parâmetros				
		n	$1/n$	K_F	R^2	SSE
Cu^{2+}	Linear	1,73	0,58	1,03	0,99	1,43
	Não linear	1,97	0,51	1,47	0,99	0,24
Cd^{2+}	Linear	3,06	0,33	3,72	0,93	4,30
	Não linear	3,05	0,33	3,73	0,95	0,54
Zn^{2+}	Linear	1,55	0,64	0,92	0,97	1,98
	Não linear	1,85	0,54	1,51	0,99	0,09

Fonte: (MELO, 2012; Nascimento et al., 2014).

Como o valor de n , indicado na Tabela 7, para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} foi maior do que 1, e relacionando com os valores de R_L na Tabela 6, admite-se que a adsorção favorável. Na Figura 13 apresenta-se a comparação gráfica dos modelos de Langmuir e Freundlich por análise de regressão não linear para esses mesmos os íons.

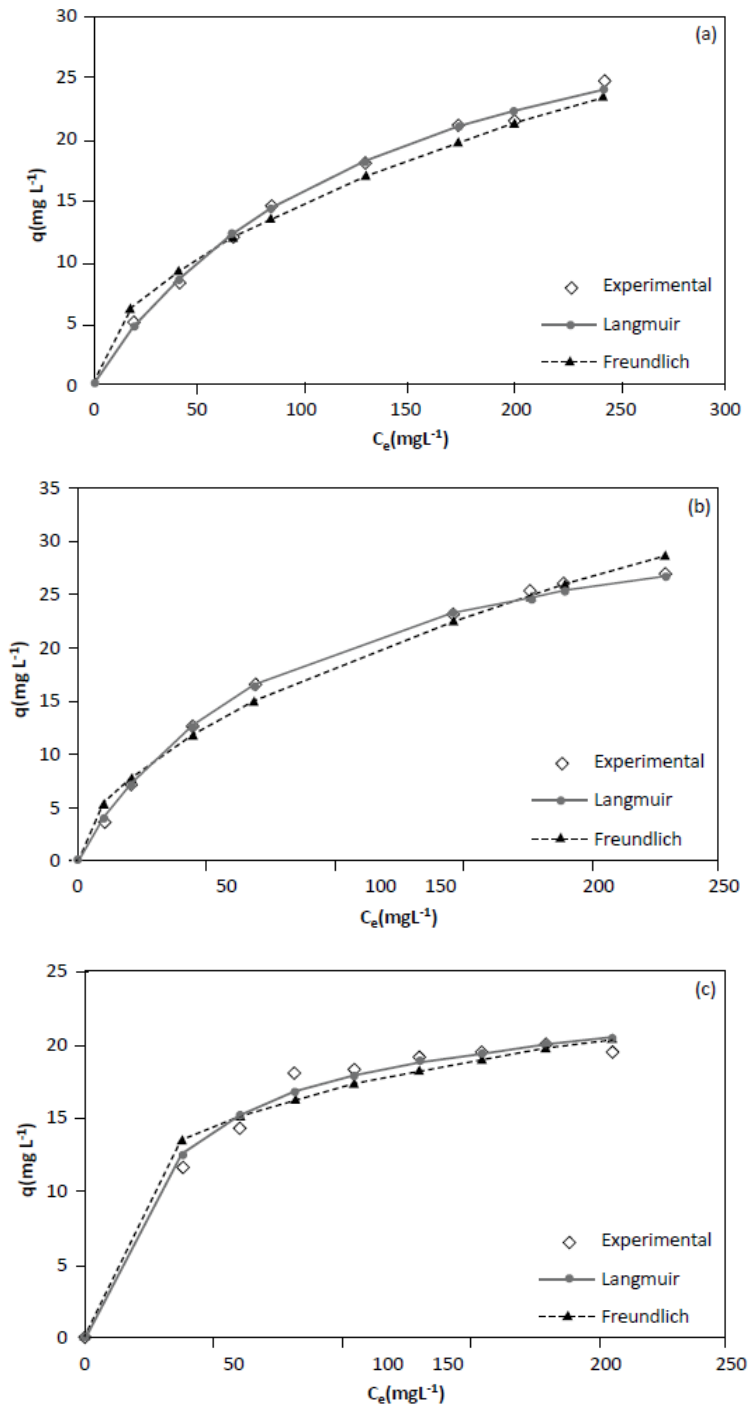


Figura 13 - Comparação das isothermas de adsorção não linear com a isoterma experimental para os íons (a) Cu^{2+} , (b) Zn^{2+} e (c) Cd^{2+} ; massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH 5,5; temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). (Imagem Adaptada de Melo, 2012, Nascimento et al., 2014).

Ao observar a Figura 13, verifica-se que o procedimento da adsorção é idêntico para os íons metálicos analisados em baixas concentrações, possivelmente devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção (Melo, 2013; Sousa Neto *et al.*, 2013) e a capacidade de adsorção experimental segue a ordem $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Ao comparar os dois modelos ressalta-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir.

2.8 Técnicas de análises e caracterização aplicados a membranas

As análises de caracterização de uma membrana têm como objetivo buscar o prognóstico de seu uso, bem como as possíveis mudanças que podem ocorrer durante um processo. Dessa forma, define-se o termo caracterização como o conhecimento da constituição, estrutura e comportamento funcional de uma membrana por meio do emprego de métodos e técnicas adequadas (Martínez, 1999).

As técnicas de caracterização estrutural são utilizadas para melhor compreender o comportamento e a durabilidade de membranas poliméricas. Entre essas, destacam-se as análises por técnicas de microscopia avançadas (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Microscopia de Força Atômica - AFM), análises espectrofotométricas (Infravermelho com Transformada de Fourier / Reflexão Total Atenuada - FTIR/ATR), análises térmicas (Análise Termogravimétrica - TGA), análise de resistência a tração, entre outras.

2.8.1 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA)

A análise térmica pode ser definida como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos, enquanto a amostra é submetida a uma rampa de temperatura pré-estabelecida (Mackenzie, 1979).

As curvas de TGA fornecem informações sobre as variações de massa em função do tempo e/ou temperatura em determinadas condições atmosféricas, nos experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. Ao analisar as curvas, é possível obter informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (Silva; Paola; Matos, 2007). A Termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da curva de perda de massa, característica na curva de TGA. Na DTG as variações de massa da curva TGA são substituídas por picos que determinam áreas proporcionais às

variações de massa, tornando as informações visualmente mais acessíveis e com melhor resolução (Silva; Paola; Matos, 2007).

2.8.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada que permite caracterizar processos químicos e estruturas moleculares das amostras em estudo, uma vez que os seus espectros são característicos para cada grupo presente nos compostos (Silverstein; Webster; Kiemle, 2007). Como a radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons, apenas se consegue que as ligações dos grupos funcionais vibrem com uma frequência característica, o que faz com que uma determinada amostra exposta a radiação infravermelha absorva essa luz a frequências que são características das ligações químicas presentes nas amostras (Silverstein; Webster; Kiemle, 2007).

No estudo de polímeros tem-se grande importância essa técnica, pois admite avaliar os grupos funcionais presentes no polímero, e a interação entre eles. Em processos de separação com membranas, por exemplo, a espectroscopia é utilizada na verificação de possíveis alterações na composição das membranas após longos períodos de limpeza ou após a permeação de solventes não aquosos. A técnica pode também mostrar a ocorrência ou não de fouling na membrana, como reportado por Tres et al. (2010). Contudo, nas análises, a presença de determinadas bandas vibracionais relacionadas com a característica de grupos funcionais auxilia na identificação qualitativa dos componentes das misturas poliméricas formadas por mais de um polímero, enquanto suas intensidades dão uma estimativa da sua proporcionalidade (Konar; Sem; Bhomich, 1993; Tres, 2012).

A técnica de FTIR pode, então, ser complementada com o ATR (Attenuated Total Reflectance), onde um feixe de infravermelho, que incide num cristal (com alto índice de refração) com um determinado ângulo de incidência, alcança a superfície a ser analisada e produz o fenômeno de reflexão total que se propaga ao longo da superfície do cristal até sair na extremidade oposta, como feixe infravermelho penetra apenas algumas centenas de nanômetros abaixo da superfície da amostra, o que permite a caracterização das ligações químicas presentes nesta região (Tang; Kwon; Leckie, 2009).

2.8.3 Caracterização morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

Pesquisas sobre a morfologia da superfície e da seção transversal da membrana podem explicar os processos de separação pelas características da estrutura do poro (tamanho, massa específica e distribuição de tamanho de poro) e determinar suas propriedades filtrantes (Araki *et al.*, 2010; Carvalho *et al.*, 2011).

O Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilita a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes das membranas em camadas, estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Além disso, esta análise pode permitir a visualização de alterações na estrutura das membranas após o contato com solventes orgânicos (Rezzadori, 2014).

A Microscopia de Força Atômica (AFM) permite a obtenção de imagens topográficas da superfície da membrana em uma resolução de nível atômico e sem qualquer necessidade de preparação prévia da amostra, o que torna a técnica atrativa aos pesquisadores interessados nas propriedades superficiais da membrana (Bowen; Welfoot, 2002, Johnson *et al.*, 2012).

A análise da AFM permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, uma vez que a topologia da superfície das membranas desempenha um papel importante em determinadas propriedades da mesma. Alguns materiais rugosos têm maior área superficial e a mecânica dos fluidos sobre eles também pode influenciar nas características da membrana (Carvalho *et al.*, 2011).

2.8.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste em uma amostra ser tracionada com uma força conhecida e sua deformação medida, gerando uma curva como a demonstrado na Figura 14. O módulo de elasticidade é dado pela inclinação da região linear do gráfico de deformação versus tração gerada pelo ensaio. Nas amostras de filmes finos, o filme, livre do substrato, é preso no equipamento específico, que traciona de forma controlada e mede sua deformação, sendo o tracionamento perpendicular à espessura do filme, necessitando alinhamento cuidadoso do equipamento.

Uma vantagem deste método é a fácil interpretação dos resultados, que é feita da mesma forma do ensaio à tração clássico. Porém, a principal desvantagem é a dificuldade de preparação

das amostras e manuseio dos filmes, uma vez que estes precisam ser separados dos substratos (Tsuchiya et al., 1998).

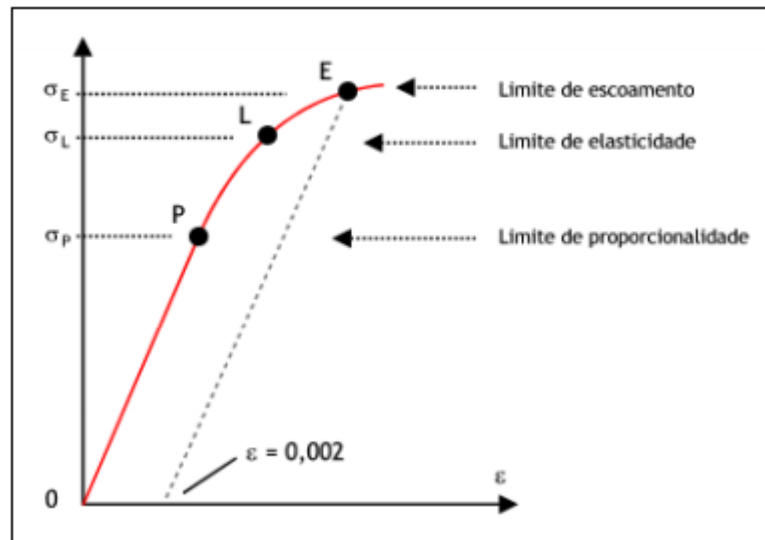


Figura 14 - Exemplo de uma curva típica de tensão versus deformação. (Imagem adaptada da Internet http://www.fem.unicamp.br/~assump/Projetos/2007/Relat_Ensaio_Polimero.pdf).

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young (um parâmetro mecânico que proporciona uma medida de rigidez) é uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química e da microestrutura e defeitos, por exemplo poros e trincas, podendo ser obtida pela razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material.

Essa tensão (força ou carga) por unidade de área, é aplicada sobre o corpo de prova, resultando na deformação que é a mudança nas dimensões, por unidade da dimensão original. De tal modo encontramos o Módulo de Elasticidade com a Equação (34).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (34)$$

onde: E é o módulo de elasticidade (Mpa), σ é a tensão aplicada (Mpa) e ϵ é a deformação elástica longitudinal (adimensional).

O conhecimento do módulo de elasticidade, por exemplo, é fundamental para projetar qualquer estrutura mecânica, permitindo o conhecimento de seu comportamento estático e dinâmico através de cálculos analíticos ou simulações numéricas.

2.9 Revisão de trabalhos recentes

Nas últimas décadas, alguns processos como tratamentos biológicos, membranas de separação e adsorção foram usados para remoção de íons de metais pesados de águas residuais. Wang et al, 2011, em seu trabalho reticulou membranas de PVA que foram aplicadas a adsorção de íons metálicos de Cu (II), Pb (II) e Cd (II) a partir de uma solução aquosa. As membranas obtiveram afinidade para remoção de íons de metais pesados.

Em 2012 Li et al., além do potencial de adsorção de PVA junto com quitosana para íons de Cu (II), avaliou o equilíbrio adsorção com as isotermas de Langmuir e Freundlich.

No ano de 2013 Wu et al., preparou membranas híbridas de PVA/SiO₂ não carregadas, com alta propriedade mecânica que usou em diálise por difusão.

He e Chen em 2014 publicaram uma ampla revisão de descobertas com a inserção de materiais relacionados a algas, incluindo quitina na matriz do PVA para remoção de metais pesados em soluções aquosas, apresentando análises de modelo de adsorção e equilíbrio e simulação numérica para mecanismo de equilíbrio.

No trabalho de Hallaji, em 2015, ele demonstrou que o PVA adsorve íons de metais pesados tais como U (VI), Cu (II) e Ni (II). A estrutura do PVA foi caracterizada por ensaios de FTIR e MEV, além da realização de análise térmica de forma a verificar os dados de equilíbrio com modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin.

Em 2016 Alakanandana et al., estudou as propriedades estruturais do PVA reticulado com ácido succínico em diferentes proporções de peso. O material obtido foi caracterizado através de ensaios de DRX e FTIR.

No ano de 2017, Abu-Saied estudou a mistura de PVA com quitosana sulfatada para remoção de íons de Cu (II) e Ni (II) de soluções aquosas e caracterizou usando sorção e modelos de equilíbrio e análises de adsorção.

Zhu et al., 2018, com o objetivo de desenvolver membranas de nanofibras insolúveis de PVA com ácido cítrico preparadas por eletrofição verde incorporou, junto a reticulação, sílica hidrofóbica em diferentes proporções para torná-las membranas de filtração.

Ainda esse ano Huafeng fez filmes de nanofibras de PVA reticulados com glutaraldeído para remoção de Pb (II). Em seu estudo foi possível perceber que, com o aumento da reticulação, o tempo de equilíbrio de adsorção do íon metálico diminuiu gradualmente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão citados os materiais e a metodologia adotada para preparação e caracterização das membranas de PVA reticulada.

3.1 Materiais

Para a síntese das membranas foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

- Poli (álcool vinílico) (Sigma Aldrich – PM=130.000 g/mol e grau de hidrólise 99%).
- Ácido Cítrico (AC) ($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$); (Aldrich 99%).
- Ácido Succínico (AS) ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (Aldrich 99%).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo das Membranas de PVA

As membranas analisadas nesse trabalho foram preparadas unindo as técnicas de reticulação química e térmica. Preparou-se membranas utilizando o método de evaporação de solvente. Foi feita uma solução aquosa de PVA contendo 2g de material, após a solubilização do mesmo, foi acrescentado o ácido reticulante em proporções de 10%, 30% e 50% em relação a massa de PVA.

Avaliou-se separadamente as membranas de PVA pura sem reticulação e membranas de PVA reticuladas com os ácidos cítrico, succínico e a mistura dos ácidos cítrico e succínico. Após pesagem de 2g de PVA em um Becker de 50 ml, adiciona-se 20 ml de água deionizada e coloca-se em um agitador com aquecimento, durante duas horas com temperatura entre 80°C a 90°C, agitação moderada. Com a solubilização completa do PVA espera-se a solução esfriar, os reticulantes foram pesados em um Becker de 50 ml, nas suas proporções, colocados em agitação leve sem aquecimento e durante 1 h, após esse tempo verte-se esse reticulante a solução de PVA e deixa agitando por mais 2h sem aquecimento. Após esse tempo a mistura foi vertida em placas de petri de acrílico com 9 cm de diâmetro, para evaporação do solvente e formação do filme em estufa a 50°C durante 24 h. Após esta etapa, os filmes foram submetidos a reticulação térmica durante 2h em estufa, nas temperaturas 110°C, 120°C e 130°C a fim de

determinar a temperatura mais adequada a reticulação das membranas de base PVA. A Figura 15 demonstra a preparação das membranas.

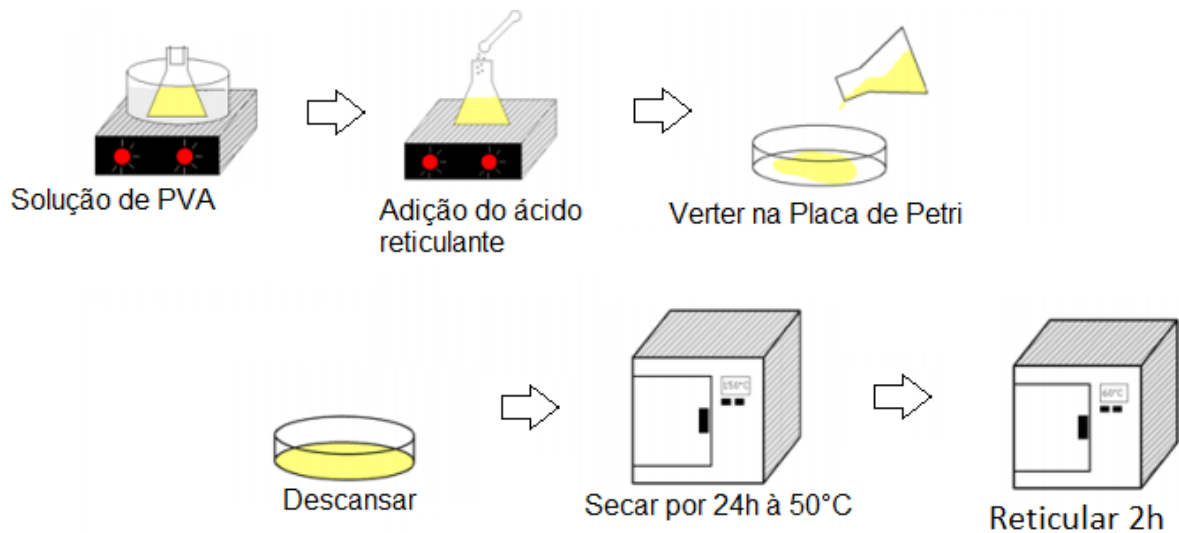


Figura 15 – Preparação das membranas. (Fonte autora).

Após esses passos, formaram-se três grupos de membranas. Utilizou-se a sigla PC para referir-se as membranas de PVA reticuladas com ácido cítrico, PS para as membranas de PVA reticuladas com ácido succínico e PCS para as membranas reticuladas com a mistura dos ácidos cítricos e succínico. As variações numéricas utilizadas na nomenclatura estão de acordo com a porcentagem de cada ácido utilizado e com a temperatura de reticulação.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier FTIR

Para avaliação da composição química, utilizou-se um espectrômetro Frontier Perk Elmin Spectrum 1000, localizado no Instituto de Macromoléculas-IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A técnica utilizada foi a reflectância total atenuada-ATR e as análises foram realizadas na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.2.3 Grau de inchamento (GI) das membranas

O grau de inchamento, ou absorção de água, das membranas foi determinado aplicando-se a Equação (35). Esta medida foi realizada com o objetivo de avaliar o grau máximo em que a membrana absorve água sem romper ou dissolver. Dessa forma, através desta técnica, é possível verificar a estabilidade dimensional das membranas.

Neste ensaio, todas as membranas foram secas a 50 °C por 24 h para total remoção de água (m_{seca}) e, em seguida, imersas em água destilada por 24h. Após 24h, a amostra foi retirada do meio aquoso, gentilmente tocada com papel para absorver o excesso de água da superfície e novamente pesada ($m_{úmida}$) (Yoon et al., 2019).

$$\%Inchamento = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (35)$$

3.2.4 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica, Ion Exchange Capacity (IEC), foi determinada utilizando o método de titulação ácido-base. As amostras de membranas previamente pesadas foram imersas em solução NaCl 1M durante 24 horas, ou seja, íons H^+ liberados pelas membranas são substituídos pelos íons Na^+ da solução. A solução com a amostra de massa conhecida foi titulada com solução de NaOH, na presença do indicador fenolftaleína, em molaridade pré-estabelecida. Através da Equação (36), encontra-se o número de mols do íon em um grama de polímero (Brum et al., 2014; Vijayalekshmi; Khastgir, 2017).

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{m_{seca}} \quad (36)$$

Em que M_{NaOH} é a concentração molar da solução de NaOH (mol/L), V_{NaOH} é o volume de solução NaOH gasto para atingir o ponto de equivalência na titulação (ml) e m_{seca} é a massa da amostra anidra (g).

3.2.5 Número de moléculas de água por grupo iônico (λ)

O número de moléculas de H_2O por grupo hidrofílico iônico (λ), originários dos ácidos reticulantes, é determinado pela Equação (37) (Huang et al., 2011).

$$\lambda = \frac{\% \text{ grau de inchamento}}{18 \times IEC} \quad (37)$$

3.2.6 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA)

O equipamento de análise térmica utilizado foi o modelo Q50 da TA Instruments, localizado no Instituto de Macromoléculas-IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A variação de perda de massa em função da temperatura foi realizada sob taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de gás inerte N₂ na faixa de temperatura de 25°C até 800°C.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA10 da Zeiss, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) na Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda. As amostras foram submetidas à clivagem criogênica e tiveram a superfície metalizada com ouro.

3.2.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medições de microscopia de AFM foram realizadas com Microscopia óptica (Olympus) acoplada em um Bioscope (Bruker Corporation, Santa Bárbara, CA) usando o software de Análise Nanoscópio (Bruker) para os cálculos estatísticos de distribuição dos dados, no Laboratório Microscopia Força Atômica na Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda.

A imagem foi obtida pelo método PeakForce QMN Tapping utilizando uma *tiping* de nitreto de silício, cantilever, com frequência de ressonância nominal, f_0 , de 70 kHz e constante nominal da mola, k , de 0,4 N; sendo a constante da mola calibrada com amostra de polydimethylsiloxane (PDMS). Para prender a amostra de membrana de dimensões de 1 cm², usou-se uma lâmina de vidro limpa e levemente escorvada para aderir ao vidro.

3.2.9 Taxa de Permeabilidade a Vapor d'água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi realizada por método gravimétrico, de acordo com a norma ASTM E-96-96M, com algumas adaptações, sob gradiente de umidade relativa (UR) ~ 75% e temperatura de constante de 25°C (Terci, 2018).

Os corpos de prova foram condicionados em ambiente a aproximadamente 75% UR a 25°C por 24 h, antes de serem colocados em cápsulas preenchidas parcialmente com CaCl₂ – cloreto de cálcio anidro (~ 4 g), e coberto com a membrana de aproximadamente 50 mm de diâmetro.

A análise foi realizada em duplicata e utilizou-se um branco (cápsula sem a adição de CaCl₂) para cada amostra. As membranas foram condicionadas em um dessecador que manteve a UR ~ 75% mantida pelo NaCl – cloreto de sódio saturado. A Figura 16 demonstra o sistema aplicado.

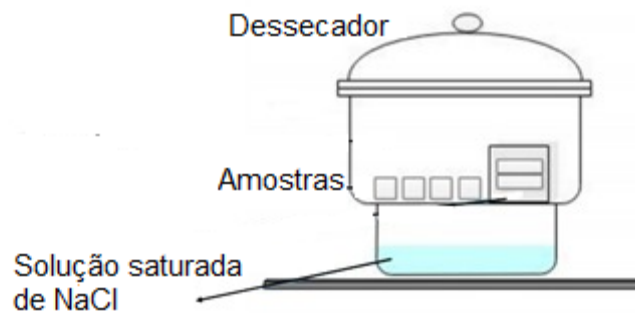


Figura 16 Sistema adaptado para o estudo de permeabilidade a vapor d'água (Imagem adaptada Othman et al., 2017).

Os intervalos de tempos para as medições foram (4 vezes ao dia) durante quatro dias. A TPVA das membranas foi determinada por regressão linear entre o ganho de peso (G) e o tempo (t) obtendo o coeficiente angular da reta (peso x tempo) dividida pela área da membrana (A) fixa conforme a Equação (38).

$$TPVA = \frac{G}{tA} \quad (38)$$

onde, $TPVA$: Taxa de permeabilidade ao vapor de água expressa em $\text{g.m}^{-2}\text{hora}^{-1}$; $\frac{G}{t}$: Coeficiente angular da reta expresso em g.hora^{-1} e; A : Área de permeação da amostra expressa em mm^2 .

Considerando-se a espessura de cada membrana, o coeficiente de permeabilidade a vapor d'água ($CPVA$) foi calculado usando a Equação (38) e as Equações (39) e (40).

$$\Delta P = S(R_1 - R_2) \quad (39)$$

Onde ΔP : Diferença de pressão parcial através da membrana; S : Pressão de vapor no ambiente saturado; R_1 : umidade relativa no dessecador e R_2 : Umidade relativa na cela, ambos expressos em fração; e L : Espessura da membrana (mm).

$$CPVA = \frac{TPVA.L}{\Delta P} \quad (40)$$

3.2.10 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Para os testes de adsorção foram utilizadas amostras (membranas de 2 x 2 cm) em 40 ml solução (Yang et al., 2018) preparada misturando-se água destilada e o contaminante Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na concentração de 100 mg.L^{-1} para cada íon (Zhu et al., 2018), em um reator agitado tipo batelada. O experimento foi realizado nos seguintes intervalos de tempos: 6, 12, 24, 36, 48, 60 e 72 horas.

Após o equilíbrio de adsorção, a concentração de cada íon na solução restante foi medida por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

A distribuição de coeficientes (K_d) de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram calculadas usando a Equação (41) (Ren; Wei; Zhang, 2008),

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (41)$$

onde, K_d é o coeficiente de distribuição (L.g^{-1}); Q_e que é o equilíbrio da capacidade de adsorção de íons metálicos (mg.g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio de íons metálicos (mg.L^{-1}).

Para o ajuste dos dados de equilíbrio, utilizaram-se as equações linearizadas dos modelos de isoterma de Langmuir (Equação (20)) e Freundlich (Equação (32)).

A determinação das concentrações após o período de adsorção dos metais Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , foram analisadas no Laboratório de Análises Químicas na Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda, por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama de ar-acetileno em aparelho SpectrAA 55B Varian com limites de detecção (mg kg^{-1}) de 0,20 para Cu; 0,25 para Cd; 0,20 para Zn e limites de quantificação (mg kg^{-1}) de 0,8 para Cu; 0,5 para Cd e 0,7 para Zn.

3.2.11 Ensaio de difusão

Como o objetivo do trabalho é analisar a interferência das membranas poliméricas de PVA e PVA reticulada, sobreposta a uma camada de solo compactado e saturado, na difusão de íons inorgânicos, foram realizados ensaios de difusão com e sem a utilização de solo.

Uma amostra de membrana com diâmetro de 3 cm foi posta sobre uma tela, simulando um solo, fixada a um tubo de 35 cm de altura igual e diâmetro de 2,5 cm. Foram realizados ensaios em que o tubo foi preenchido somente com 100 ml de solução de lixiviado sintético e ensaios onde o tubo foi preenchido com 6 cm de solo compactado e 100 ml da solução de lixiviado sintético (metodologia adaptada de Valadão, 2009).

O solo utilizado foi caracterizado por Pires, 2007, com permeabilidade de $1,87 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, uma vazão $4,74 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e sua caracterização está descrita em Valadão, 2009, e Pires, 2007. Após período de vigência de 60 dias, a solução, que porventura tenha ultrapassado a membrana, é coletada e analisada por FAAS.

Os ensaios com as membranas sem e com solo tiveram a duração de 60 dias. Após ensaio de difusão as membranas foram submetidas a novas imagens de MEV para comparação de estruturas morfológicas.

A Figura 17 apresenta a montagem do ensaio utilizando as membranas com solo compactado e somente com lixiviado sintético.

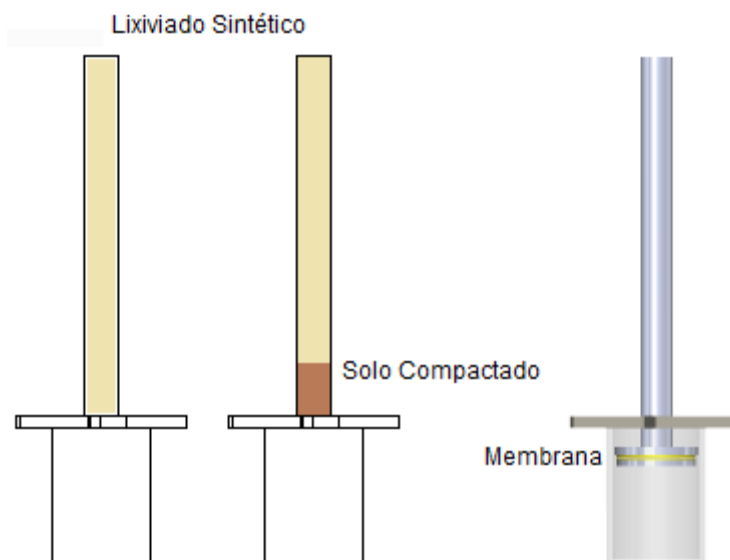


Figura 17 – Esquema do ensaio. (Figura fonte autora)

3.2.12 Ensaio de Tração

Os testes foram realizados no Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, de acordo com a norma ASTM D 882 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting), utilizando-se o equipamento EMIC DL3000,

célula Trd 24, com espaçamento entre as garras 25 mm, célula de carga de 500 kg/f e taxa de 15 mm/min.

Para o ensaio foram utilizados cinco corpos de prova com dimensões aproximadas de 10 x 60 mm, os valores de largura e espessura foram obtidos por meio de paquímetro e micrômetro digital, respectivamente, para inserção desses dados no programa TESC - versão 3.05, para cada grupo de membrana PVA, PC, PS e PCS.

3.3 Modelagem Computacional

A modelagem do sistema em estudo consistiu na formulação do transporte de massa dos contaminantes, metais pesados através das equações de balanço para um volume de controle elementar que obedece a hipótese do contínuo. Neste contexto, a aplicação da formulação multifásica multicomponentes para os metais pesados assume que os mesmos se encontram misturados em um sistema composto por sólidos e líquidos, cuja presença de cada componente pode ser representada por sua fração molar ou mássica. A equação de conservação de massa pode ser escrita para cada íon de interesse.

3.3.1 Modelagem Matemática – Equações Químicas

A seguir são apresentadas as Equações (42) a (44) de balanço para cada íon investigado nessa tese.

1. Íon metal pesado com caráter sorcivo: Cu^{2+}

$$\frac{\partial(\rho_j \varepsilon_j \varphi_k)}{\partial t} + \text{div}(\rho_j \varepsilon_j \bar{U}_j k) - \text{div}(\Gamma_\varphi \text{grad} \varphi_k) = k \beta_e A_{S-L} [\rho_{\text{liquido}} \varepsilon_{\text{liquido}}] [C_{\text{Cu}^{2+L}} - Ceq_{\text{Cu}^{2+L}}]^n \cdot C_{\text{Cu}^{2+L}} \quad (42)$$

2. Íon metal pesado com caráter sorcivo: Cd^{2+}

$$\frac{\partial(\rho_j \varepsilon_j \varphi_k)}{\partial t} + \text{div}(\rho_j \varepsilon_j \bar{U}_j k) - \text{div}(\Gamma_\varphi \text{grad} \varphi_k) = k \beta_e A_{S-L} [\rho_{\text{liquido}} \varepsilon_{\text{liquido}}] [C_{\text{Cd}^{2+L}} - Ceq_{\text{Cd}^{2+L}}]^n \cdot C_{\text{Cd}^{2+L}} \quad (43)$$

3. Íon metal pesado com caráter sorcivo: Zn^{2+}

$$\frac{\partial(\rho_j \varepsilon_j \phi_k)}{\partial t} + \text{div}(\rho_j \varepsilon_j \vec{U}_j k) - \text{div}(\Gamma_\varphi \text{grad} \phi_k) = k \beta_e A_{S-L} [\rho_{\text{liquido}} \varepsilon_{\text{liquido}}] [C_{Zn^{2+L}} - C_{eq_{Zn^{2+L}}}]^n \cdot C_{Zn^{2+L}} \quad (44)$$

onde, o primeiro termo da equação é o termo de acúmulo da massa do íon ϕ_k no volume de controle e representa o termo transiente da equação, o segundo termo representa o fluxo do componente por advecção na unidade de volume, o terceiro termo representa o fluxo do componente por difusão na unidade de volume e o quarto termo, conhecido como termo fonte, está associado à sorção, dessorção ou complexação do componente pela fase sólida do solo.

Para cada íon de interesse, propõe-se uma equação de cinética que representa a taxa com que este íon ou substância é gerado ou consumido por mecanismos de adsorção ou complexação.

i = índice para íon ou espécie química;

ρ_j = densidade de cada fase em cada ponto do meio poroso;

\vec{U}_j = componentes de velocidade da fase;

Γ_φ = coeficiente de transferência de massa;

A_{S-L} = área de contato efetiva entre a fase sólido-líquido (m^2/m^3);

β_e = taxa ou coeficiente de transferência de massa (m/s);

k = constante cinética;

$C_{i,L,S}$ = concentração da espécie química na fase líquida (L) e/ou sólida (S) em função do tempo;

$C_{eq_{i,L,S}}$ = concentração de equilíbrio da espécie química na fase líquida ou sólida (obtido do ensaio de sorção ou equilíbrio em lote);

ρ_{liquido} = densidade da fase líquida;

$\varepsilon_{\text{liquido}}$ = fração volumétrica da fase líquida;

n = expoente da equação.

3.3.2 Condições iniciais e de Contorno

Nos problemas de interesse deste estudo, somente a condição de contorno de simetria é utilizada, em regiões as quais deseja extrapolar ψ propriedades de uma camada interna de fluido

para uma camada externa do domínio de cálculo. Para um problema discreto a ser resolvido pelo método dos volumes finitos, as informações provenientes das condições de contorno são armazenadas em alguns volumes de controle que delimitam as fronteiras de contorno e as equações do modelo não são resolvidas para os mesmos. Nas condições de simetria pode ser analisada como um tipo de condição de contorno de Neumann cuja derivada primeira é nula e nas faces de contorno do domínio de cálculo.

Por série de Taylor, temos as Equação (45) e (46).

$$\psi^{i+1} = \psi^i + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^i \Delta x + O(\Delta x^2) \quad (45)$$

Logo:

$$\psi^{i+1} = \psi^i \quad (46)$$

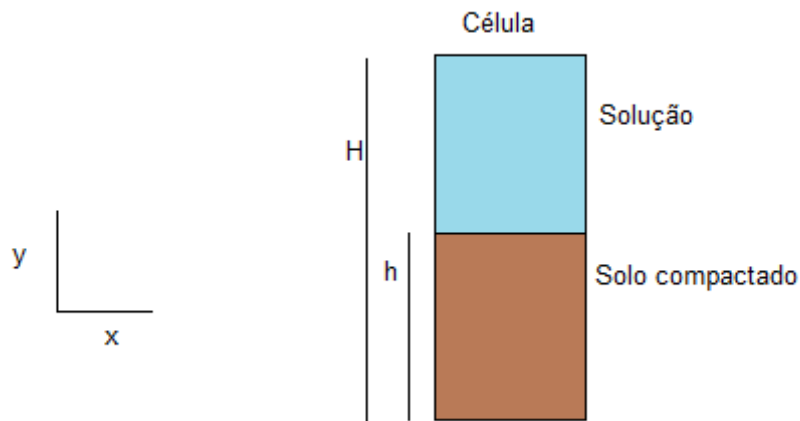
onde $O(\Delta x^2)$ é a ordem da aproximação da série, $i + 1$ é o índice do volume de controle da fronteira, i é o volume de controle interno do qual a informação será extraída e ψ é a variável genérica qualquer. No caso a Equação (45) têm-se uma aproximação de segunda ordem no espaço para a condição de contorno de simetria, ou seja, quanto mais refinada a malha, mais o método discreto se aproxima do valor real da solução analítica, supondo ser conhecida. A Equação (46) é a relação para ser aplicada nas condições de contorno de simetria nos volumes de fronteira.

No presente trabalho, as derivadas temporais são também discretizadas por uma aproximação de segunda ordem de Taylor como a Equação (47).

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^n = \frac{\psi^{n+1} - \psi^n}{\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (47)$$

Onde, n avalia o valor ψ^n no passo de tempo atual e ψ^{n+1} é a solução que se deseja obter para o próximo passo no tempo. Primeiro passo assumir tempo e solução inicial do problema, ou seja, deve-se prescrever para o valor $\psi^{n=0}$. No presente trabalho, a condição inicial das espécies químicas e a concentração inicial das fases envolvidas na simulação, ambas consideradas uniformes no domínio de cálculo.

Na Figura 18 representa um esquema da célula modificada onde são destacadas as condições de contorno e a Equação (48).



$$\psi^i(y = a, y = b, t = 0) = \psi_0^i \quad (48)$$

Figura 18 - Célula modificada onde são destacadas as condições de contorno. (Figura Adaptada de Valadão, 2009)

As condições iniciais de contorno para as concentrações dos íons foram tomadas a partir da superfície do reservatório de solução conforme metodologia adotada de Forster, 2010 e Valadão, 2009.

3.3.3 Simulação Computacional dos experimentos com as amostras

As Equações (42) e (48) foram resolvidas usando o programa MPHMTTP (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program) implementando em linguagem FORTRAN (Castro, 2000). O MPHMTTP permite a utilização de vários íons para cada uma das fases envolvidas no fenômeno físico e visa obter numericamente, pelo Método dos Volumes Finitos, a solução das equações de transporte num domínio tridimensional.

A Figura 19 indica o fluxograma da metodologia aplicada para preparação e caracterização das membranas e seguindo o modelamento.

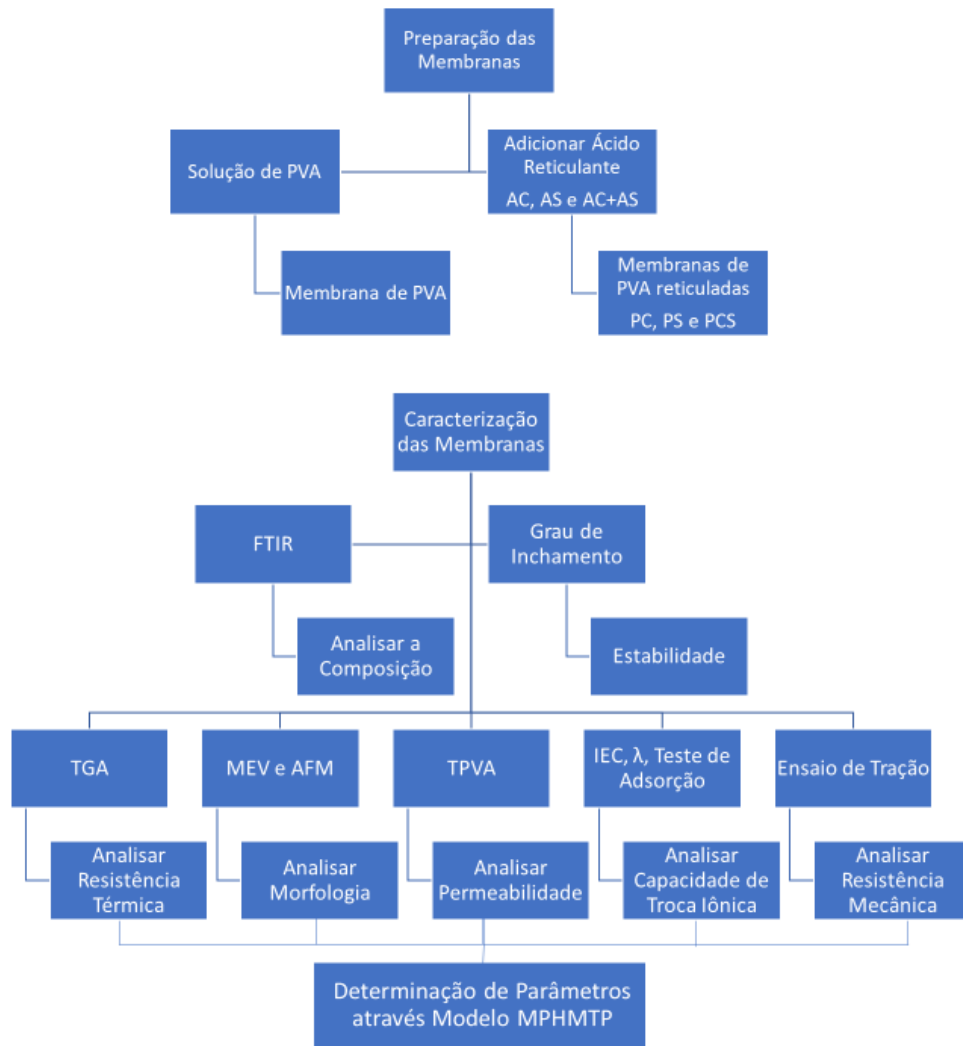


Figura 19 - Fluxograma detalhando a metodologia utilizada nesta pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios experimentais de natureza química e física, e nas simulações numéricas por meio do Modelo Multi Phase Heat and Mass Transfer Program (MPHMTP).

4.1 Preparo das Membranas

Assim como observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, as reações de reticulação das cadeias do PVA ocorrem através de reações de esterificação entre os grupamentos hidroxilas e os grupos carboxílicos. Visualmente, pode-se verificar a ocorrência da reticulação através da mudança de coloração, Figura 20. A membrana de PVA, mesmo após passar pelo tratamento térmico permanece transparente, já as membranas reticuladas apresentam coloração amarelada. A média das espessuras das membranas reticuladas foi de 0,4mm e a membrana de PVA pura de aproximadamente 0,35mm.

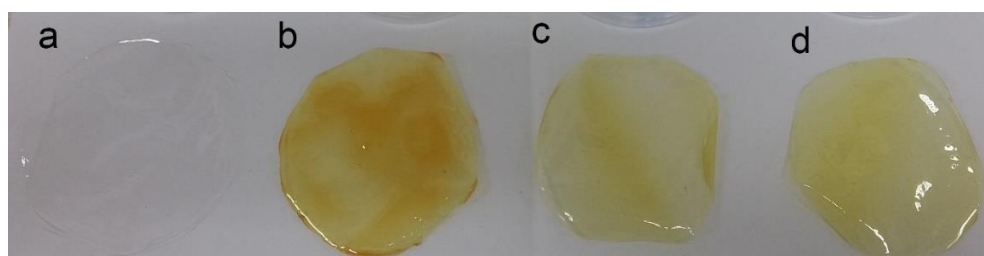


Figura 20 – Imagem das membranas a) PVA, b) PC, c) PS e d) PCS a imagem ilustra as membranas de 30% de agente de reticulação.

4.2 Avaliação da composição química das membranas através de FTIR

Comparando os espectros de FTIR do PVA 99% hidrolisado e das membranas de PVA reticuladas com os diferentes agentes foi possível avaliar as alterações na estrutura química da membrana a partir das mudanças de intensidade e posição dos picos formados. A Figura 23 mostra o espectro de FTIR do PVA este apresenta basicamente absorções acentuadas na faixa entre 3550 e 3200cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações O-H de hidroxilas

intramoleculares ou interações de hidroxilas intermoleculares. As absorções entre 1760 e 1716 cm^{-1} caracterizam o estiramento das ligações C=O e C-O de ester referente aos dos grupos acetato de vinila residuais do PVA não-hidrolisados. A banda de maior intensidade em 1100 cm^{-1} é referente a vibração da ligação –CO presente em grande quantidade na estrutura do PVA. Em filmes de PVA altamente hidrolisados, os picos referentes ao grupo acetato são menos acentuados (Wang, et al., 2014, Abd el-aziz, et al., 2016).

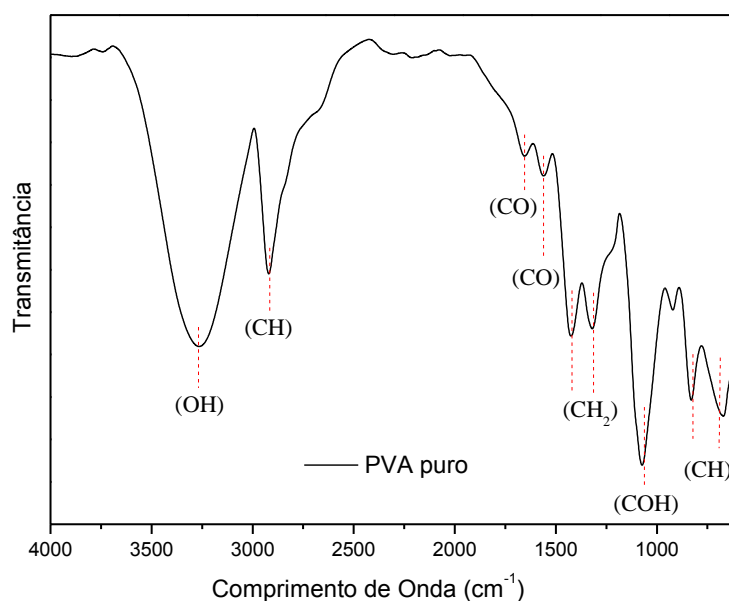
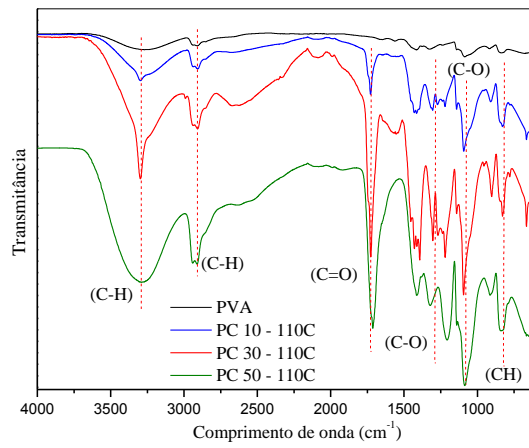
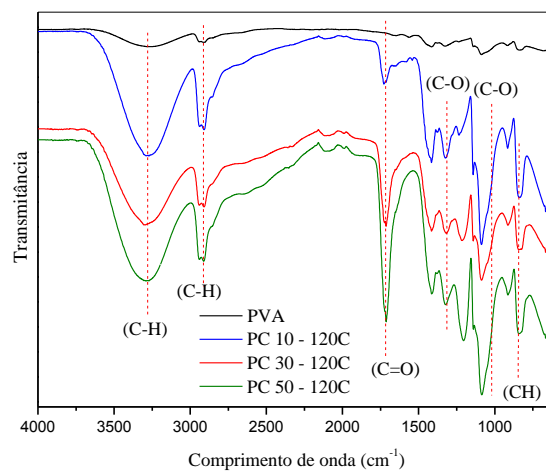


Figura 21: Espectro do PVA não modificado.

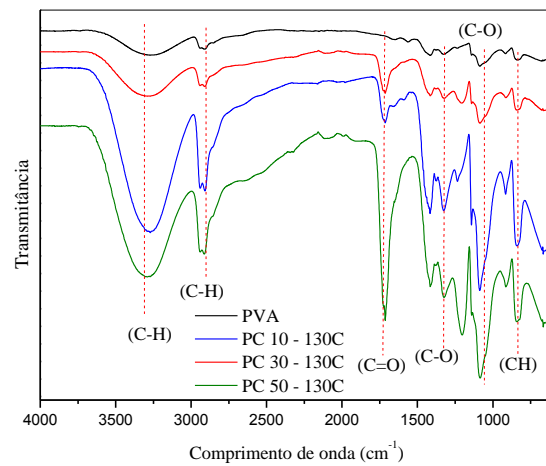
Comparando-se os espectros do PVA reticulado com AC Figura 22 a, b e c percebe-se uma mudança significativa na faixa de impressão digital dos espectros com absorções características do grupo hidrofílico ácido carboxílico do -COOH. Observou-se absorções fortes de estiramento da carbonila –C=O do grupo -COOH entre 1730 e 1700 cm^{-1} . O alargamento da banda em 916 cm^{-1} indica a presença de grupos –OH fora do plano do grupo ácido carboxílico (Shi, et al., 2008, Reddy, Yang, 2010, Wang, et al., 2014). A Figura 23 a, b e c apresenta os espectros da reação com o AS e a Figura 24 a, b e c apresenta o espectro do grupo de membranas PCS, ambos possuem as absorções características semelhantes ao grupo de membranas reticuladas com AC, ou seja, o grupo de absorção significativo entre os dois agentes de reticulação (ARs) é o grupo carboxílico -COOH.



(a)

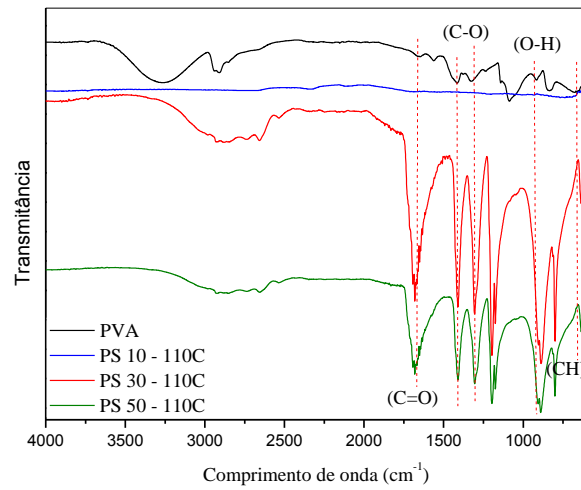


(b)

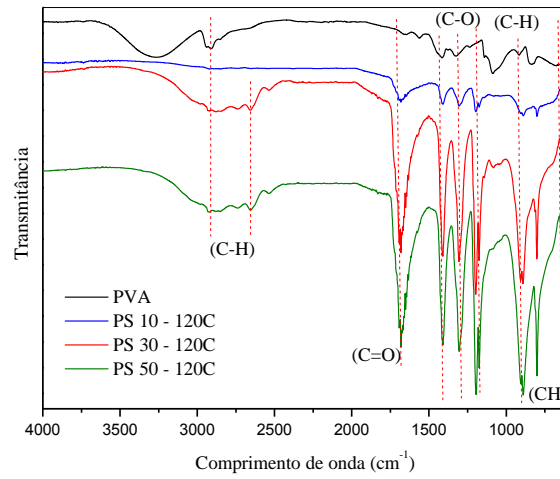


(c)

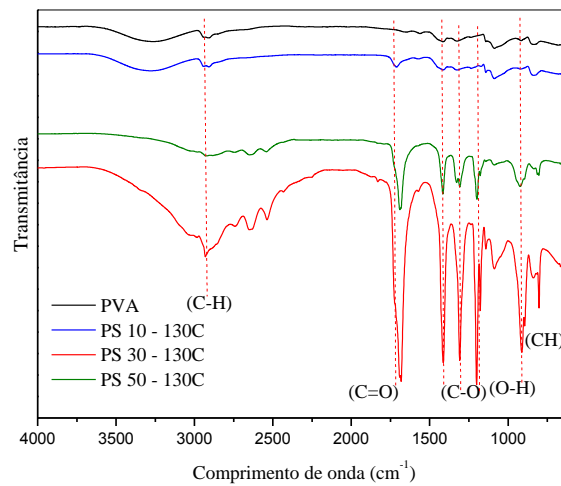
Figura 22 - a) Espectro das membranas reticuladas com AC formando o grupo PC na temperatura de 110°C, b) PC na temperatura de 120°C e c) PC na temperatura de 130°C.



(a)

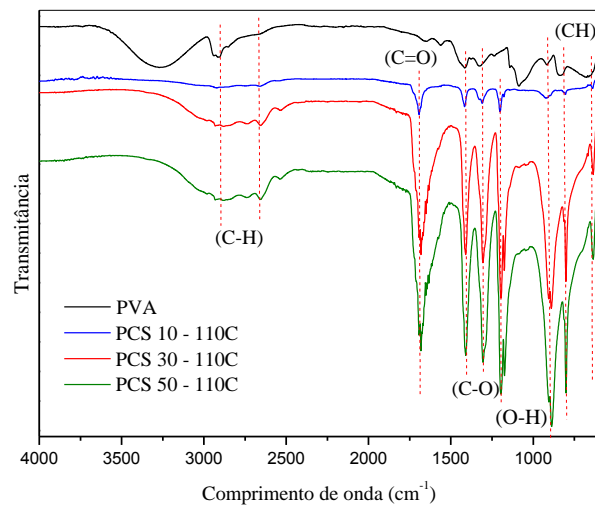


(b)

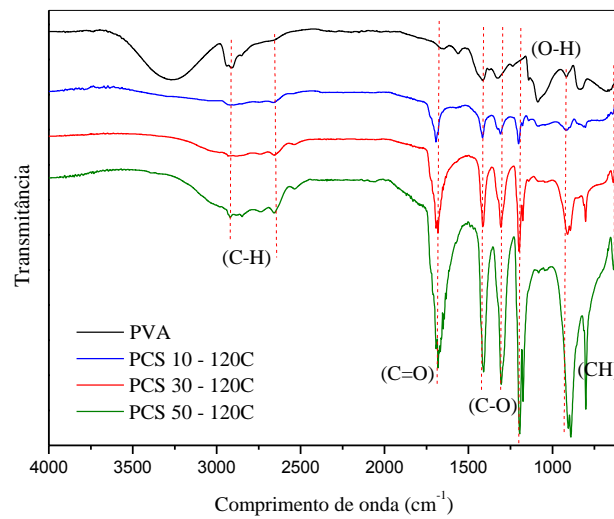


(c)

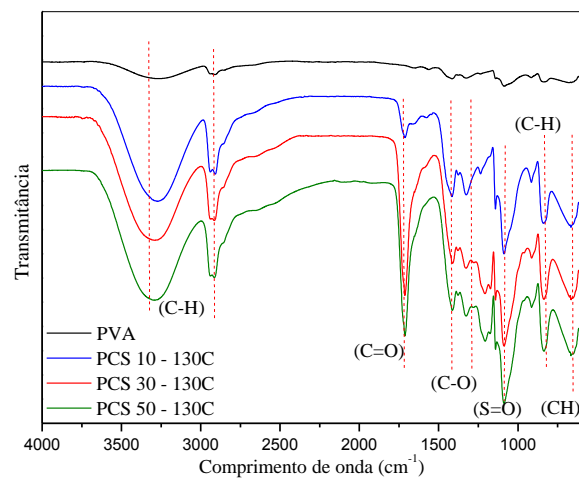
Figura 23 - a) Espectro das membranas reticuladas com AS formando o grupo PS na temperatura de 110°C, b) PS na temperatura de 120°C e c) PS na temperatura de 130°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 24 a) Espectro das membranas reticuladas com a mistura de AC e AS formando o grupo PCS na temperatura de 110°C, b) PCS na temperatura de 120°C e c) PCS na temperatura de 130°C.

Com relação a variação de temperatura de reticulação observa-se que a temperatura de 130°C as bandas de absorções fortes de estiramento da carbonila -C=O referente ao grupo carboxílico -COOH.

4.3 Grau de Inchamento (GI)

As características do grau de inchamento do PVA dependem de dois fatores: primeiro é a disponibilidade de um grande número de grupos hidroxila e o segundo é a mobilidade das cadeias de PVA. Um grande número de grupos hidroxilas presentes nas cadeias de PVA atraem moléculas de água. Água absorvida entre as cadeias de PVA causa deslocamento nelas resultando no aumento das dimensões e, portanto, inchaço.

A reticulação, além de reduzir grupos hidroxila na cadeia do PVA, restringem a mobilidade, portanto, restringe a capacidade de absorver água. A reticulação desempenha um duplo papel no controle da absorção de água, o movimento das cadeias de PVA ligando-as covalentemente e reduzindo o número de grupos hidroxila nas cadeias de PVA (Gohill, et al., 2005, Sonker, et al., 2016).

Para uma determinada concentração de ácido carboxílico, a redução no percentual de inchamento é menor especialmente para concentrações maiores de ácido (%). No entanto, menores concentrações de ácido continuam a exibir percentuais altos de que de inchamento. Este poderia ser atribuído à menor cinética de ligação na reticulação. Para concentrações maiores de ácido, por outro lado, a saturação dos sítios de reticulação pode ser a razão para menor mudança no inchamento. A porcentagem de inchamento reflete o grau de reticulação que depende do percentual de ácido e do tempo e da temperatura de reticulação.

A Tabela 8 apresenta os resultados do grau de inchamento de todos os grupos membranas em função da concentração de agente reticulante para diferentes temperaturas de reticulação. Observa-se claramente que o grau de inchamento diminui com o aumento da concentração de agente reticulante, outro fator relevante é a temperatura em que ocorre a reticulação, pois quanto maior a temperatura mais favorável é a reação.

Tabela 8 - Mostra todos os resultados de GI das membranas reticuladas:

	Amostras	GI (%)
110°C	PC – 10%	133,73
	PC – 30%	90,85
	PC – 50%	44,14
	PS – 10%	83,48
	PS – 30%	68,64
	PS – 50%	30,61
	PCS – 10%	89,80
	PCS – 30%	32,37
	PCS – 50%	21,83
120°C	PC – 10%	149,68
	PC – 30%	78,13
	PC – 50%	39,56
	PS – 10%	87,50
	PS – 30%	40,69
	PS – 50%	18,06
	PCS – 10%	127,35
	PCS – 30%	35,98
	PCS – 50%	24,05
130°C	PC – 10%	109,35
	PC – 30%	35,42
	PC – 50%	20,11
	PS – 10%	66,67
	PS – 30%	35,21
	PS – 50%	18,57
	PCS – 10%	104,85
	PCS – 30%	25,16
	PCS – 50%	15,12
	PVA puro	235,51

O grau de inchamento do PVA é de 235%, observa-se que este valor é muito superior ao encontrado nas membranas reticuladas (independentemente do tipo de ácido e da temperatura de reticulação utilizada). Tal fato pode estar associado, a princípio, a maior disponibilidade de grupos hidrofílicos e formação de ligações de hidrogênio que permitem ao material reticulado um grau de inchamento sem que dissolva. O aumento do grau de reticulação do PVA diminui o volume entre as cadeias da rede polimérica, diminuindo assim, a capacidade de absorção de água assim como também comparado por Sagle et al, (2009), um menor grau de inchamento das membranas foi atribuído a diferença na quantidade de hidroxilas livres que formam ligações de hidrogênio com a água, ou seja, as hidroxilas do PVA e aos grupos hidrofílicos inseridos ao polímero pelos agentes reticulantes.

Ao avaliar a variação do GI em função do aumento da temperatura, notou-se que a 130°C o GI diminuiu levemente em todos os grupos de membrana, o que já era de se esperar devido a

menor disponibilidade de hidroxilas nas membranas. Observa-se também que praticamente não há diferença entre o GI das membranas de PC e PS nas temperaturas de 130°C. Apesar da pouca diferença, para reduzir o número de amostras a serem avaliadas nas outras técnicas, essa foi a temperatura de reticulação escolhida para dar continuidade ao trabalho.

Além de selecionar a temperatura de reticulação, também foi escolhida uma porcentagem de agente reticulante a ser utilizada nas demais caracterizações. Através das análises de FTIR e GI percebeu-se que a inserção de 30% dos ácidos foi o suficiente para que as bandas do grupo carboxílico aparecessem no espectro de FTIR, as membranas apresentaram inchamento moderado. Sendo assim, as amostras analisadas nas demais técnicas possuem 30% de ácido (agente de reticulação química) e reticuladas termicamente a 130°C.

4.4 Capacidade de troca iônica (IEC)

A Tabela 9 apresenta valores de troca iônica (IEC) das membranas de PVA reticuladas e do PVA puro. Tal propriedade varia em função do teor de hidroxila do PVA e do AR, visto que os agentes introduzem novos grupos hidrofílicos à cadeia de PVA. Diante ao baixo valor apresentado pelo PVA puro, fica notório a necessidade da modificação deste com os ácidos carboxílicos para que as membranas deste polímero possam exercer a adsorção de íons. Avaliando a diferença de valores entre os grupos PC e PS, o menor valor de IEC da membrana PC30%-130 está relacionado a hidroxila e ao grupo carboxílico presentes no AC. Durante a imersão dessa membrana na solução de NaCl, são liberados íons negativos do tipo OH⁻, consequentemente menor volume da solução de NaOH foi gasto na titulação, resultando no menor IEC. Na membrana que foi reticulada com a mistura dos ácidos (PCS30-130) o valor de IEC ficou semelhante ao da membrana PS30-130, indicando que as hidroxilas ou o grupo carboxílico do AC podem ter contribuído na reticulação das cadeias do PVA, desta forma, eles não estariam disponíveis para a troca com a solução de NaCl.

Tabela 9 - Capacidade de troca iônica (IEC) das membranas.

	Amostra	Grau IEC (meq.g ⁻¹)
130°C	PC – 30%	1,07
	PS – 30%	1,73
	PCS – 30%	1,79
	PVA puro	0,06

4.5 Número de moléculas de água por grupo iônico (λ)

A Tabela 10 apresenta os números de moléculas de água absorvida por grupo iônico (λ) para as membranas de PVA puro e reticuladas. Nessa absorção leva-se em conta o grau de inchamento e a capacidade de troca iônica, segundo a Equação (35).

Tabela 10 - Número de moléculas de água por grupo iônico de cada membrana reticulada.

	Amostra	Inchamento % (WU)	IEC (meq.g ⁻¹)	λ
130°C	PC – 30%	35,42	1,07	1,84
	PS – 30%	25,16	1,73	1,13
	PCS – 30%	15,12	1,79	1,00
	PVA puro	235,51	0.06	236,39

A partir dos valores apresentados, verifica-se o elevado valor de λ do PVA, tal fato está ligado ao teor de OH do polímero. Este resultado está de acordo com o elevado grau de inchamento e baixo IEC, pois ao inchar muito, o polímero perde os sítios disponíveis para troca de íons, já que os mesmos estarão conectados a moléculas de água (Ye, et al., 2009, Panchanathan, et al., 2015).

Além de ter sido utilizada a temperatura de 130°C para favorecer a reticulação, a adição dos ácidos carboxílicos também favoreceu as reações de reticulação, portanto reduziu a quantidade de moléculas de água absorvida pela membrana. Sendo assim, as membranas PC, PS e PCS apresentaram valores de λ bem menores do que o PVA puro. Os valores de λ das membranas reticuladas com os diferentes ácidos estão proporcionais aos resultados encontrados para o GI e IEC.

4.6 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA)

O PVA apresenta três estágios de degradação térmica (Rhima, et al., 2004, Shuaiyang, et al., 2014) Como pôde ser observado na Figura 25. A primeira fase da decomposição térmica se divide em duas etapas. No estágio inicial ocorre a perda de água que está livre. Logo em seguida, acontece a saída de água que está retida na estrutura da membrana. A segunda fase da perda de massa, caracterizada pela queda mais acentuada no gráfico está associada a perda de grupos laterais da cadeia polimérica. E a última fase é associada a degradação da cadeia principal do polímero (Heydari, et al., 2013, Sonker, et al., 2016, 2017).

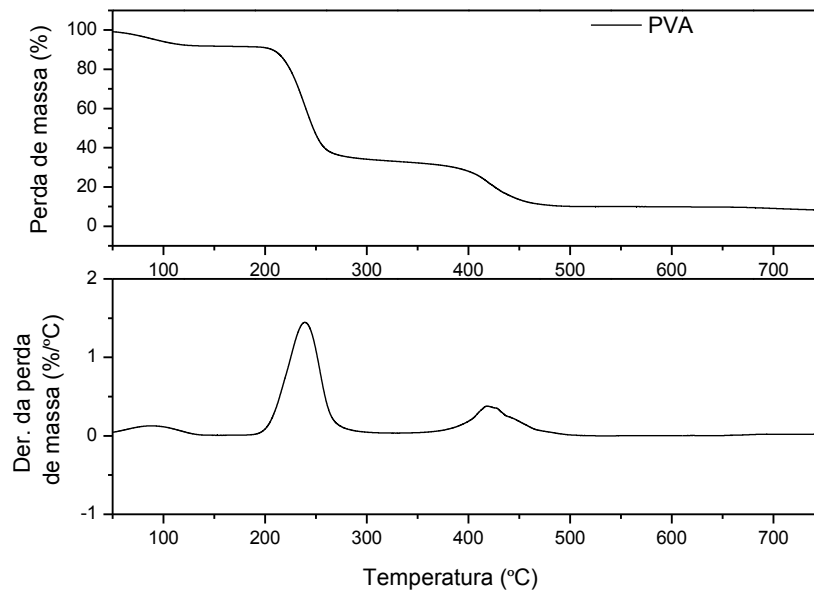


Figura 25 - O PVA apresenta três estágios de degradação térmica

Na Figura 26 apresentam a degradação das membranas reticuladas do grupo de 30% das membranas PC, PS e PCS reticulados na temperatura de 130°C.

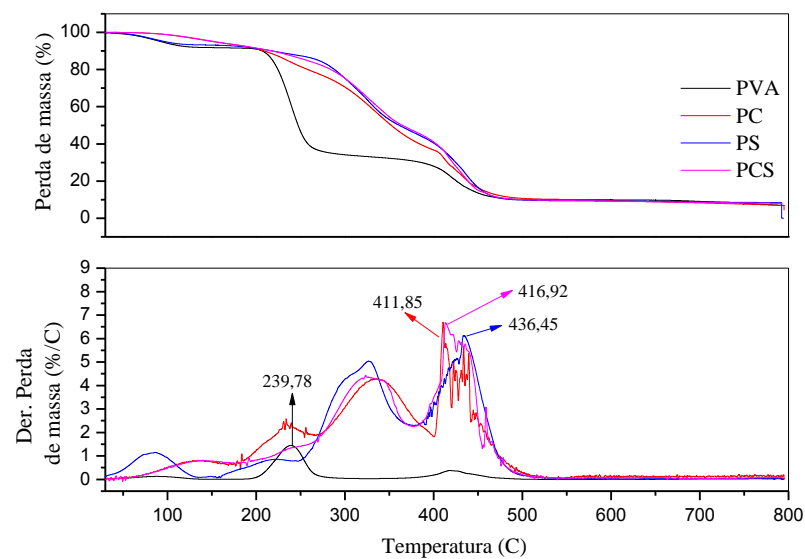


Figura 26 - Degradação térmica das Membranas PVA e PVA reticuladas.

As membranas reticuladas com AC apresentam perda de massa em 100°C e a 235°C, características da decomposição do ácido cítrico. Por volta de 345 °C e 484°C é referente à matriz de PVA (Yang, et al., 2012, Shuaiyang, et al., 2014), e é devido à decomposição total da cadeia polimérica principal. Com relação à quantidade de reticulante que afeta a hidrofobicidade

do polímero, indicando que a reticulação das cadeias começa após a evaporação do solvente, de maneira analogamente acontece com as membranas reticuladas com AS como mostra.

A membrana reticulada com a mistura de ácidos AC e AS como mostra apresenta perda de água livre e ligada por pontes de hidrogênio em 100 e 351°C respectivamente devido à decomposição dos grupos carboxílicos. A perda de massa em 350°C e em 434°C é devido à decomposição da cadeia polimérica.

A Tabela 11 apresentam as Temperaturas de decomposição, perda de massa até 800°C para as membranas reticuladas. Após tratamento térmico a 130°C e reticulação do PVA com os agentes de reticulação AC, AS e a mistura de ácidos se observa um fenômeno endotérmico abaixo de 200°C, devido à perda de água ligada por pontes de hidrogênio.

Tabela 11 - Apresentam as Temperaturas de decomposição, perda de massa até 800°C para as membranas reticuladas.

Membrana	Evento térmico (Td _{Max} (°C))				Resíduo a 800 °C (%)	
	1°	2°	3°	4°		
	T<200°C	200- 300°C	300-400°C	400-800°C		
130°C	PC – 30%	183,25	234,84	345,53	411,85	7,00
	PS – 30%	89,22	257,94	331,32	436,45	8,39
	PCS – 30%	132,73	272,83	326,76	416,19	8,38
	PVA-puro	84,32	239,78	364,02	419,21	6,87

Observa-se o benefício da incorporação dos ácidos no PVA, ao verificar-se que a transição entre a primeira e a segunda fase de degradação térmica foi mais suave nas membranas reticuladas do que na membrana de PVA puro.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta que permite a obtenção de informações morfológicas das amostras como a homogeneidade ou a presença de rupturas ou má formação das membranas. A presença de má formação pode afetar as propriedades mecânicas das membranas e a presença de rugosidades que alterem a topografia da membrana polimérica, podendo afetar diretamente na adesão como mostra nas análises de AFM.

A escolha da membrana polimérica depende do desempenho da sua microestrutura, por isso é necessária à caracterização morfológica. A Figura 27 apresenta, respectivamente, as micrografias de MEV da superfície e da fratura (transversal) das membranas de PVA. A

imagem da fratura transversal da membrana mostra uma homogeneidade que é um indicador da integridade de sua estrutura bem como de suas propriedades mecânicas (Mali, 2002).

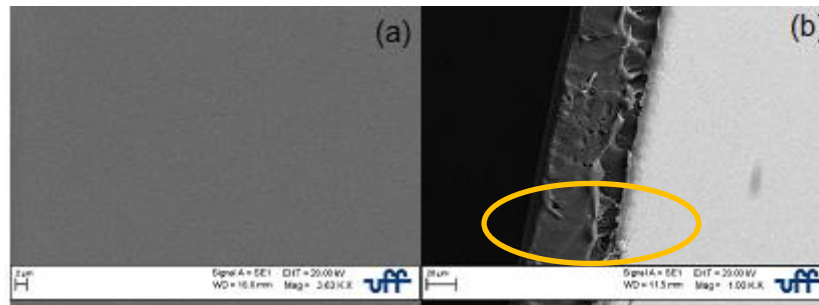


Figura 27 - Microscopia de a) superfície e de b) transversal da membrana de PVA.

As imagens de superfície mostram uma membrana densa devido sua homogeneidade e como mostra em destaque a ausência de poros, as marcas um pouco mais escura na imagem de superfície da membrana representa a fase mais escura correspondente à matriz de PVA, enquanto as pequenas fases brancas que é possível observar, com contraste, linhas ao longo do PVA trata-se de marcas da rugosidade da placa de petri onde o PVA estava repousado durante a secagem.

A Figura 28 mostra as imagens dos grupos de membranas reticuladas PC, PS e PCS a 130°C. As membranas reticuladas mostram uma micrografia de superfície que destaca uma homogeneidade na distribuição do reticulante. Com ácido cítrico (AC), a Figura 28 a e b, observaram-se pequenas bolhas (circulados) na membrana que foram causados pela presença de água na membrana no processo de secagem.

A Figura 28 c e d, representa as membranas do grupo PS sugerindo que houve aglomeração e baixa solubilidade do agente reticulante (setas) fazendo com que a superfície pareça extremamente porosa, por ser possível observar aglomerados como mostrado, que se refere a reticulação com o ácido succínico (AS) as membranas aparentam ser pequenos pontos brancos (circulado) isso indica uma má reticulação como dita anteriormente.

Na Figura 28 e e f, , que representa a micrografia da membrana do grupo PCS mostra que os aglomerados não estão tão visíveis em comparação a membrana reticulada PS, houve aparecimento de micrósoros bem distribuídos na membrana de PCS e as hidroxilas presentes como ramificações das cadeias do PVA são responsáveis pelas ligações da matriz com as misturas dos ácidos, característico de membranas densas composta (com a mistura de dois ácidos na reticulação) as ligações fortes de hidrogênio também garantem um bom ancoramento e melhores propriedades mecânicas pois a micrografia está bastante homogênea o que pode

constatar uma ótima reticulação como a membrana PC na matriz polimérica ou que os aglomerados encontram-se em outra região não detectada pela análise do MEV.

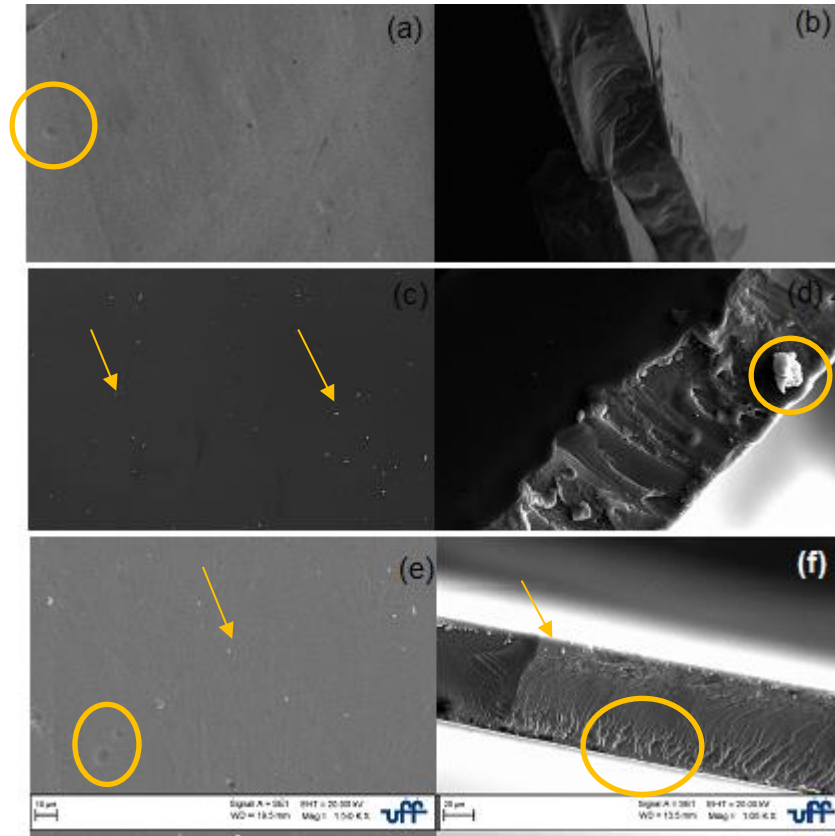


Figura 28 - Apresenta respectivamente, as micrografias de MEV da superfície e da fratura. a, b) PC, c, d) PS e e, f) PCS

Não foi possível a identificação da espessura, pois de acordo com a técnica de recobrimento utilizada, a deposição obtida deve ser de espessura bem pequena.

Nas imagens as impurezas visualizadas não fazem parte da estrutura das membranas polimérica, algumas formações em listras podem ser observadas e algumas pequenos poros, porém são decorrentes de impressões existentes nas placas de secagem das membranas. As membranas foram formadas de maneira homogênea.

4.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As Figura 29 a, b e c são imagens de topografia, adesão e deformação, respectivamente das membranas de PVA obtidas por meio do AFM.

A membrana de PVA pura teve rugosidade máxima Rq de 23,5 nm e rugosidade média Ra de 1,48 nm, diferentemente das membranas com a mistura de PC, PS e PCS, que tiveram uma superfície com rugosidade máxima atingindo 75,9 nm, 89,5 nm e 42,2 nm e Ra de 2,7 nm, 6,85 nm, 5,63 nm, como mostra Tabela 12.

Tabela 12 – Rugosidade média e máxima das membranas de PVA e PVA reticuladas.

Amostra	Rugosidade média	Rugosidade máxima	Altura máxima
	Ra (nm)	Rq (nm)	Rq (nm)
130°C PC – 30%	2,70	75,90	167
PS – 30%	6,85	89,50	404
PCS – 30%	5,63	42,20	161
PVA puro	1,48	23,50	72

Associando os valores (circulados) encontrados de rugosidade destaca-se que nas membranas reticuladas com a mistura dos ácidos tiveram redução da rugosidade, que foi proporcional a redução do grau inchamento. Tal resultado é coerente, pois devido à redução de irregularidades na superfície da membrana que limitam a absorção de água, pode ocorrer um inchamento de maneira mais controlada. A rugosidade das membranas reticuladas é maior do que a membrana de PVA puro (Falath et al., 2017), pois as membranas possuem interações químicas mais fortes que controlaram e limitaram o inchamento. Esse aumento da rugosidade das membranas, comprovando a reticulação do material polimérico com agrupamentos de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos.

A Figura 29 b e c adesão e deformação respectivamente mostram picos com intensidade que tem a ver com a topografia que tem uma adesão de valor máximo de 15 nN e uma deformação de 32 nm, calculados pela análise.

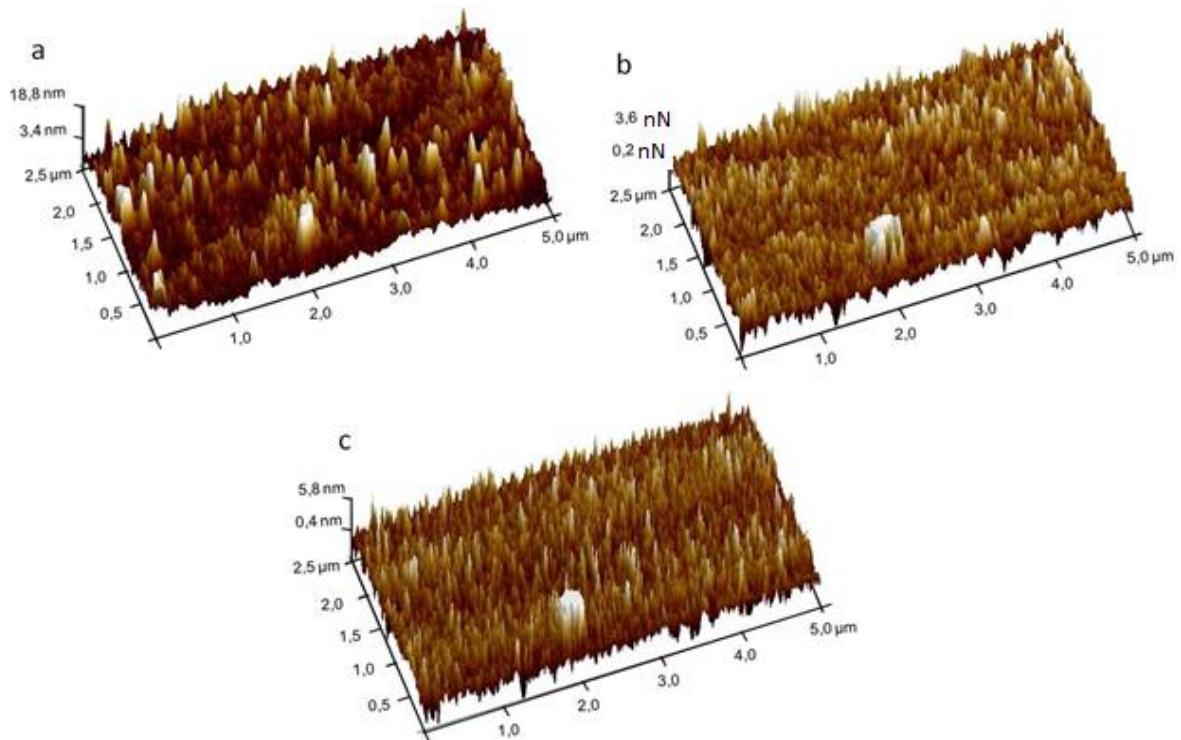


Figura 29 - a) Topografia, b) Adesão e c) Deformação das membranas de PVA

As Figura 30 mostra as imagens de topografia, a Figura 31 adesão e a Figura 32 deformação das membranas reticuladas PC, PS e PCS respectivamente, mostram que os valores do mapeamento foram distintos para as membranas reticuladas (Soler-Crespo et al., 2019). Basicamente devido ao grupos de interações formados com as reticulações, principalmente a mistura dos ácidos provocaram menor variação entre os valores mínimos e máximos de adesão e de deformação quando comparados com as amostras de apenas um ácido em que as faixas foram de 0,2 até 3,4 nN para adesão e 0,2 até 2,7 nN para deformação. Assim, as membranas reticuladas com apenas um ácido tiveram regiões específicas com maiores valores tanto para adesão quanto para deformação, com maior amplitude de variação de adesão para PS e de deformação para PC.

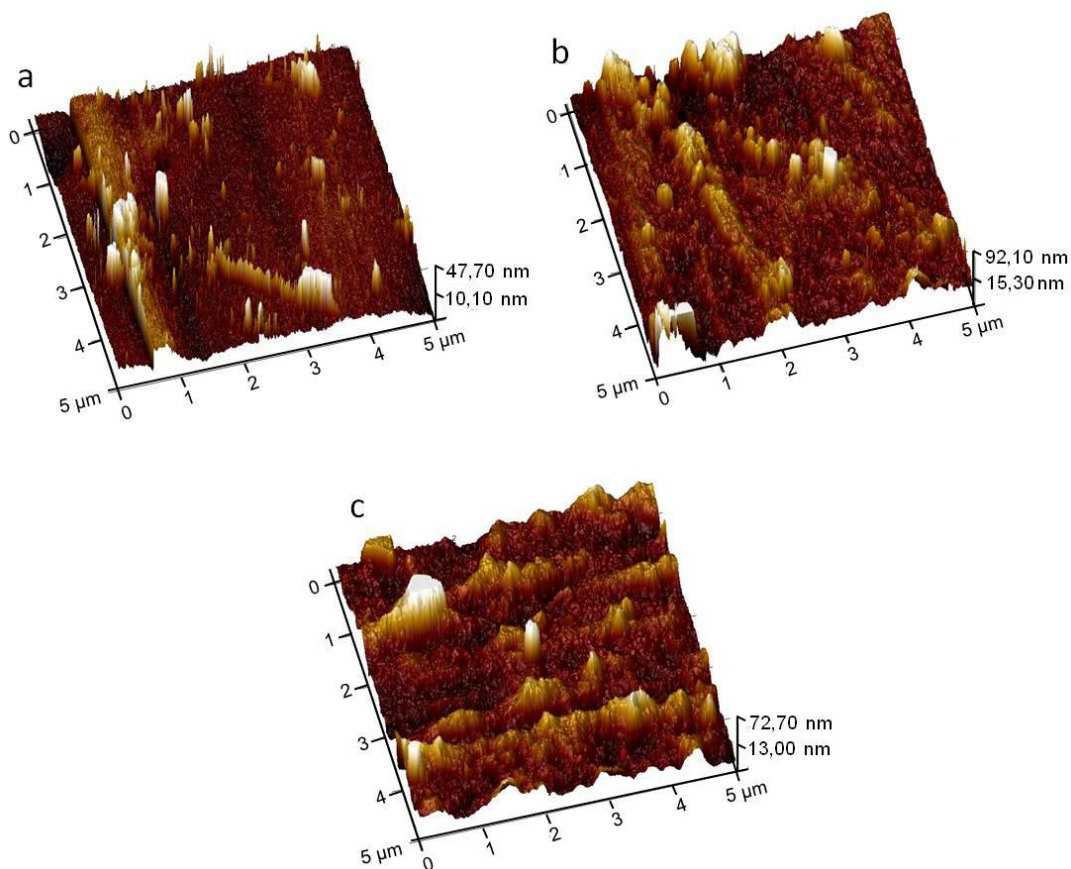


Figura 30 - Imagens de topografia a) PC, b) PS e c) PCS.

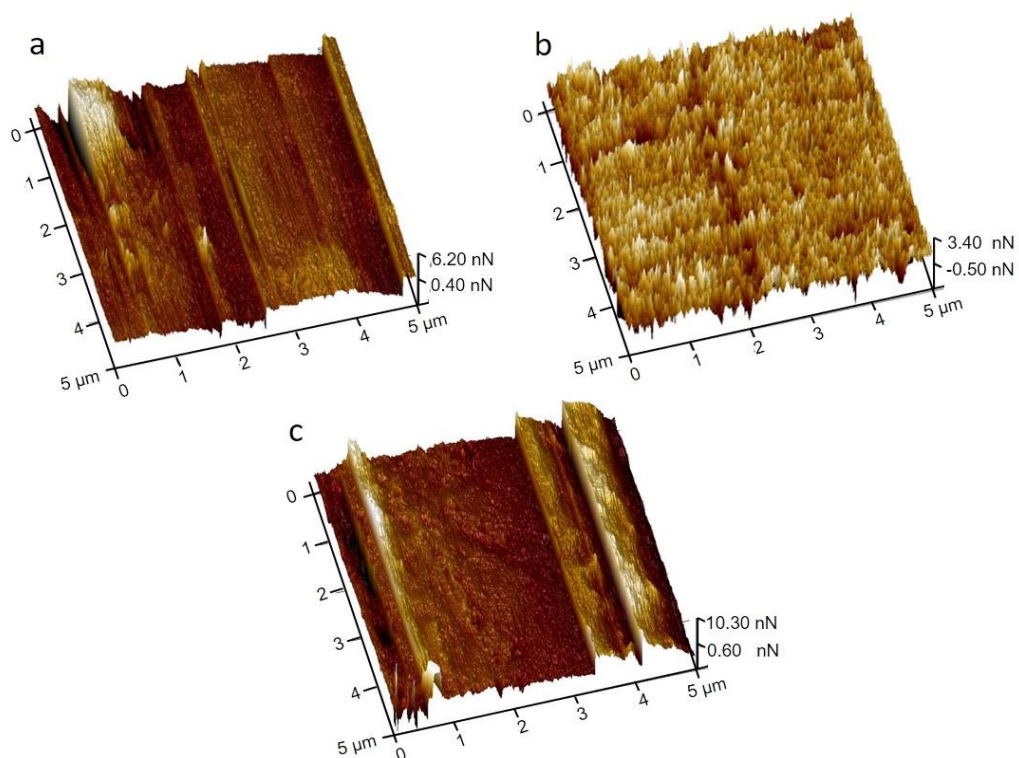


Figura 31 - Imagens de adesão a) PC, b) PS e c) PCS.

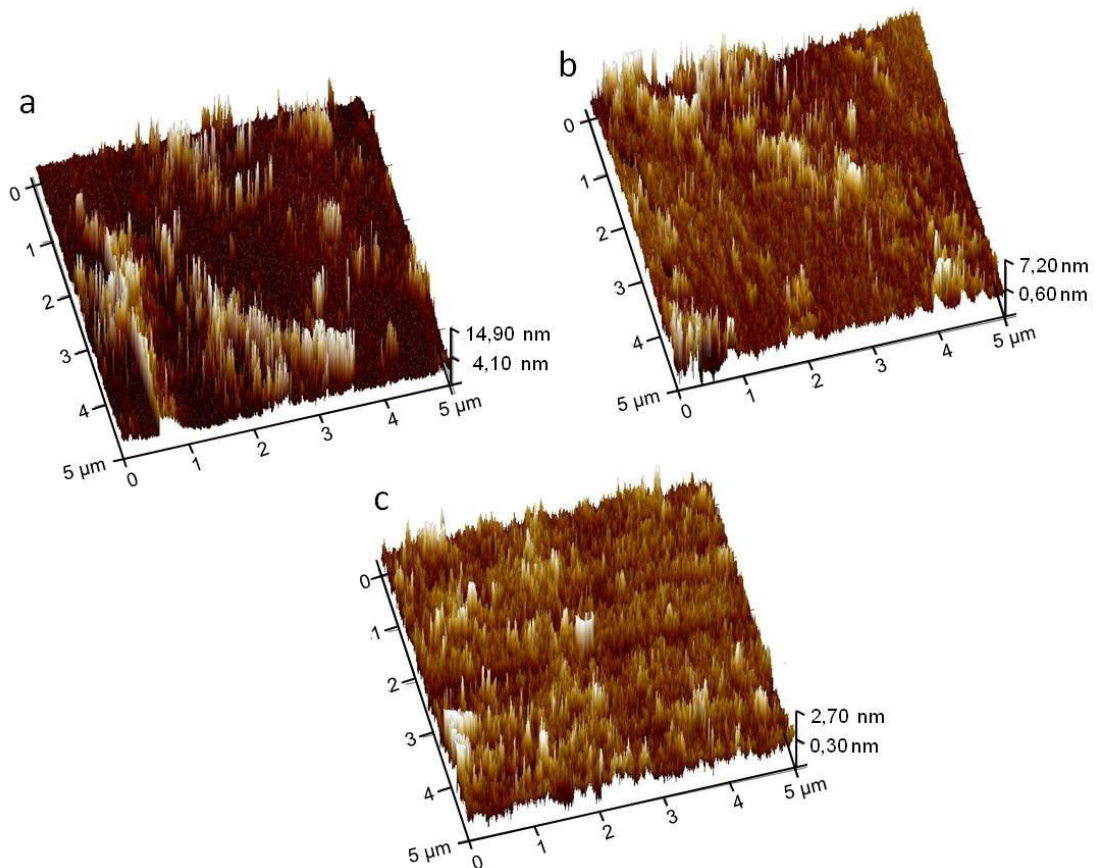


Figura 32 - Imagens de deformação a) PC, b) PS e c) PCS.

4.9 Taxa de Permeabilidade a vapor d'água (TPVA)

A medida de permeabilidade de uma membrana polimérica diz respeito ao quanto este é resistente às trocas de vapores de água, trata-se de uma propriedade de barreira (Lorevice, 2014). A permeabilidade da membrana pura de PVA mostrou que o polímero tem baixa permeabilidade aos vapores de água como mostra a Tabela 13.

Tabela 13 - Mostra a taxa de permeabilidade das membranas.

Amostras	Taxa de Permeabilidade (g/h.m ²)	Permeabilidade (g.mm/h.m ² .KPa)
PVA	$2,11 \times 10^{-2}$	5,70
PC	$1,72 \times 10^{-2}$	5,11
PS	$1,48 \times 10^{-2}$	3,14
PCS	$1,75 \times 10^{-2}$	5,59

Houve uma redução da permeabilidade a vapor de água, para as membranas quando reticuladas (Tabela 13). Vários pesquisadores (Vieira et al., 2007) (Huang; Pal; Moon, 1999) (Musale; Kumar; Pleizier, 1999), relatam ter obtido uma redução na permeabilidade da membrana com a introdução de ligações cruzadas. Tal fato foi atribuído por (Huang; Pal; Moon, 1999) uma maior compactação da estrutura da membrana. Essa compactação da estrutura leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e a um decréscimo do volume livre na membrana.

Os pesquisadores citados anteriormente acreditam que essa seja a causa da diminuição da TPVA. Esta explicação parece razoável ao considerar as estruturas das membranas ilustradas na Figura 36 pelas imagens de MEV, relacionada após o teste de difusão as quais encontram-se de maneira uniforme sem poros.

4.10 Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram conduzidos com o intuito de desenvolver um material adsorvente de alto desempenho de barreira seletiva de íons metálicos em aterros sanitários.

O teste de adsorção, foi realizado com amostras da membrana (membranas de 2x2 cm em 40ml solução (Yang et al., 2018) em contato com amostras solução produzida sinteticamente misturando água destilada e o contaminante misto contendo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} íons (100mg.L^{-1} para cada) (Zhu et al., 2018). Estas foram submetidas às mesmas condições operacionais, sendo realizados para investigar a eficiência dos mesmos.

O equilíbrio de adsorção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} para as membranas PC, PS, PCS e PVA foi avaliado através dos modelos de Langmuir, Freundlich. Os resultados dos parâmetros obtidos através do ajuste aos dados experimentais são apresentados nas Tabela 14, Tabela 15 e 17 referente aos adsorventes Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e as Figura 33, Figura 34 e Figura 35 respectivamente.

Na Tabela 14 e na Figura 33 são apresentadas as relações constitutivas das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon Cd^{2+} . Sabe-se que a forma na qual se define uma maior inter-relação entre todos os dados está no dado chamado de coeficiente de correlação (R^2) mais próximo do valor de 1. Para o modelo de Langmuir os valores de R^2 não foram próximos a 1, isso significa que o modelo não é favorável para esse íon. Sendo assim foi observado que as

membranas reticuladas PC, PS e PCS obedeceram ao modelo de Freundlich, as membranas de PS e PVA obtiveram valores nulos para ambos os modelos.

Tabela 14 – Resultados da aplicação de modelos de adsorção para Cd^{2+} .

	Amostra	q_{max}	K_L	R^2	R_L
Langmuir $q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	PC	1,3557	3,8640	0,6326	0,1603
	PS	Não se aplica ao modelo (Não adsorve)			
	PCS	0,6262	1,33354	0,7099	0,5445
	PVA	Não se aplica ao modelo (Não adsorve)			
	Amostra	K_F	n	R^2	
Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$	PC	3,6800	1,0881	0,9850	
	PS	Não se aplica ao modelo (Não adsorve)			
	PCS	1,3535	0,8365	0,9954	
	PVA	Não se aplica ao modelo (Não adsorve)			

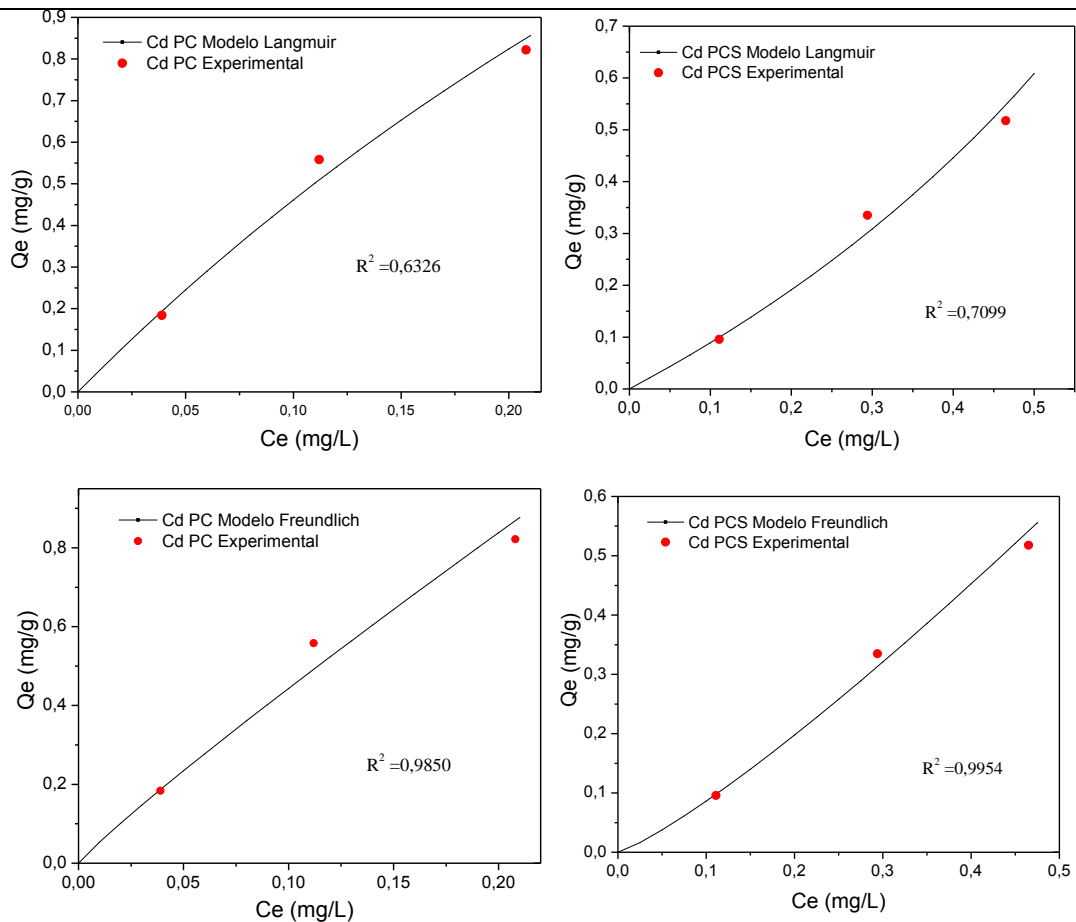


Figura 33 – Resultados para as regressões das Isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons de Cd^{+2} .

Na Tabela 15 e Figura 34 são apresentadas as relações constitutivas das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon Cu^{2+} observa-se que todas as membranas obedecem ao modelo de Langmuir e Freundlich exceto a membrana de PS onde a qual não obedece os requisitos tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich. Porém devido à proximidade dos dados de correlação dos modelos para a captação não é possível afirmar uma forma única de captação na membrana podendo ter apenas uma pequena tendência na captação do metal pela membrana, sendo de forma física ou em monocamada.

Tabela 15 – Resultados de utilização de modelos de adsorção para Cu^{2+} .

		Amostra	q_{max}	K_L	R^2	R_L
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	PC	1,4830	1,1239	0,9780	0,3749
		PS	Não se aplica ao modelo (Não adsorve)			
		PCS	1,4189	0,2659	0,9667	0,7260
		PVA	0,5542	0,1084	0,9561	0,9432
		Amostra	K_F	n	R^2	
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	PC	6,5404	0,6409	0,9988	
		PS	Não se aplica ao modelo (não adsorve)			
		PCS	3,9689	0,4358	0,9385	
		PVA	0,1794	0,5548	0,9943	

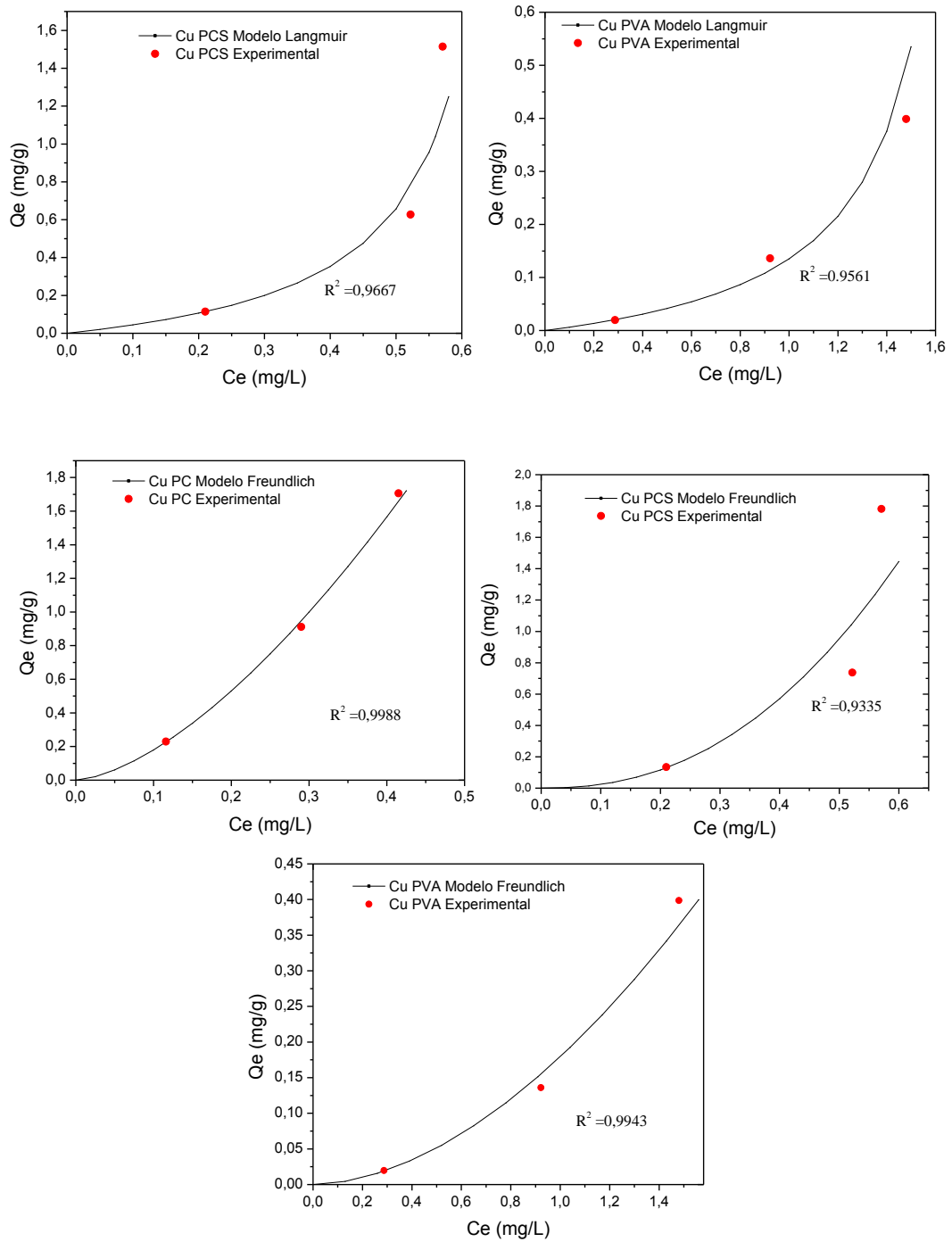


Figura 34- Resultados de regressões para as Isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons de Cu^{+2} .

Na Tabela 16 e Figura 35 são apresentadas as relações constitutivas das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon Zn^{2+} . Para o modelo de Langmuir também não obteve valores próximos a 1 para o coeficiente de correlação R^2 . Sendo assim foi observado que para o íon Zn^{2+} as membranas obedecem ao modelo de Freundlich exceto a membrana de PS.

Dentro da isoterma de Freundlich, é demonstrado um aumento marginal da energia de sorção com aumento da concentração na superfície. Neste caso há uma adsorção forte do sorvente, como resultado da atração intermolecular forte nas camadas adsorventes. Esta atração é regida por uma série de propriedades, tais como poros e distribuição granulométrica, superfície específica, capacidade de troca catiônica, pH, grupos funcionais na superfície, e a temperatura. Em média, uma adsorção favorável tende a ter para Freundlich constante n entre 1 e 10, o que justifica que para o íon de Zn^{2+} as demais membranas obtiveram um coeficiente de correlação tão próximo de 1.

Tabela 16 – Resultados da utilização de modelos de adsorção para Zn^{2+} .

		Amostra	q_{max}	K_L	R^2	R_L
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	PC	4,0823	1,2691	0,2718	0,1617
		PS	Não se aplica ao modelo (não adsorve)			
		PCS	Não se aplica ao modelo (não adsorve)			
		PVA	0,1736	0,5040	0,0439	0,9195
		Amostra	K_F	n	R^2	
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	PC	2,9879	1,0112	0,9987	
		PS	Não se aplica ao modelo (não adsorve)			
		PCS	0,6547	1,0103	0,9978	
		PVA	0,0727	1,0151	0,9943	

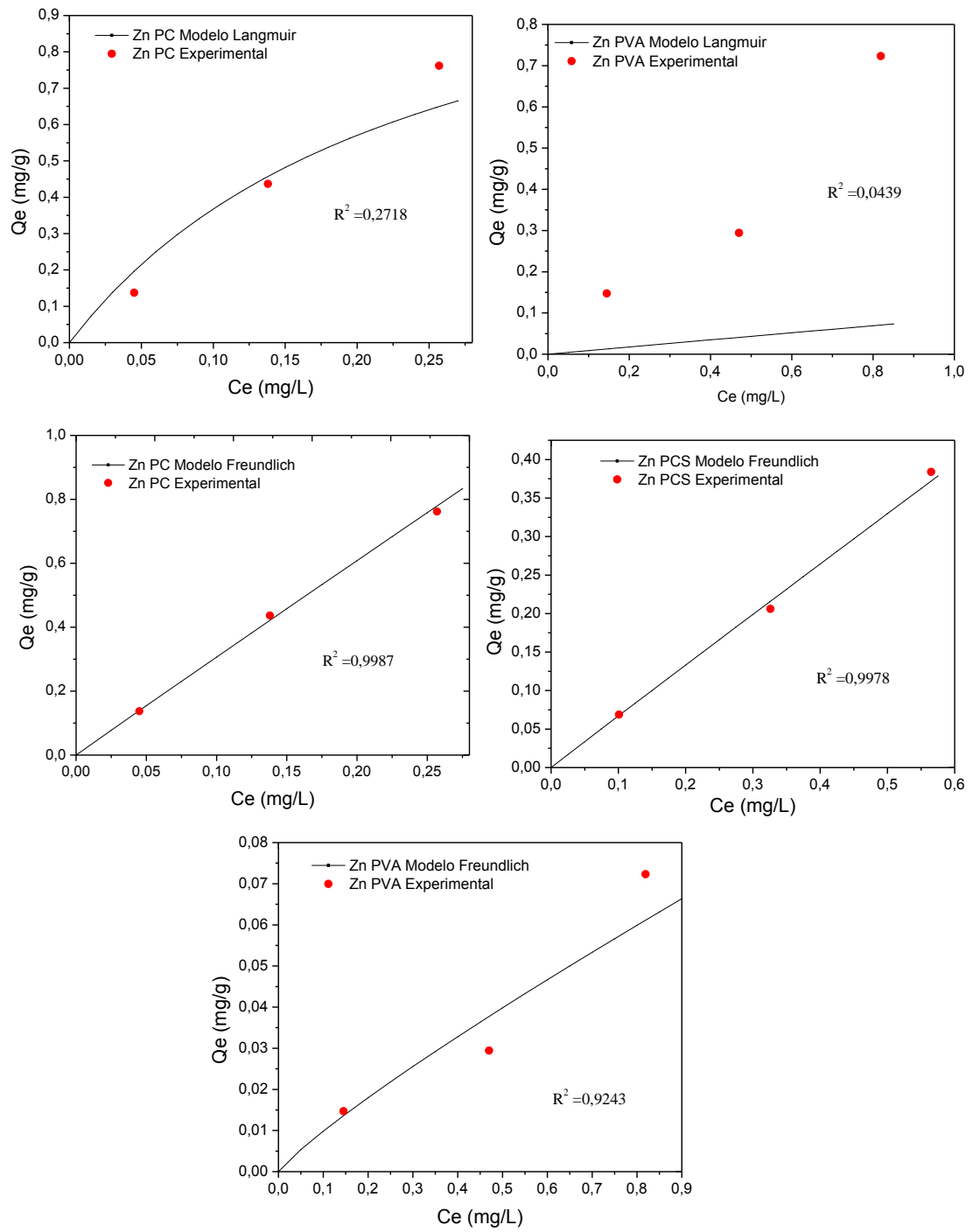


Figura 35 – Resultados de regressões para as Isotermas Langmuir de Freundlich para os íons de Zn^{+2}

4.11 Resultados de difusão

O PVA possui alguns grupos polares que permitem a passagem das moléculas de íons, no entanto, por se tratar de um polímero com uma estrutura de alto grau de cristalinidade, os valores assumidos nessa propriedade são baixos porque os cristais são impenetráveis ao solvente, impedindo a difusão (Jeck, 2012).

Como foi possível verificar nos resultados de permeabilidade, o objetivo principal da membrana foi atingido pois o fenômeno da difusão (a passagem de substâncias pela membrana, simplesmente por fenômenos físicos espontâneos) não foi atingido. O que significa que a membrana de PVA reticulada funciona como barreira para soluções.

Significa que os resultados concordam totalmente com o que se pensava suposto acontecer, devido à teoria e aos resultados de permeabilidade e inchamento. A Figura 36 mostra as imagens de MEV após o período de 60 dias de teste de difusão.

Os círculos em amarelo na Figura 38 mostram pequenos pontos e algumas que pela imagem parecem substâncias retidas na superfície da membrana o que significa que as membranas se portaram de maneira impermeáveis mesmo após 60 dias de teste difusão do permeante no lado oposto da membrana. Isso justifica o fato de o PVA puro e PVA reticulado ter apresentado baixa permeabilidade aos vapores de água.

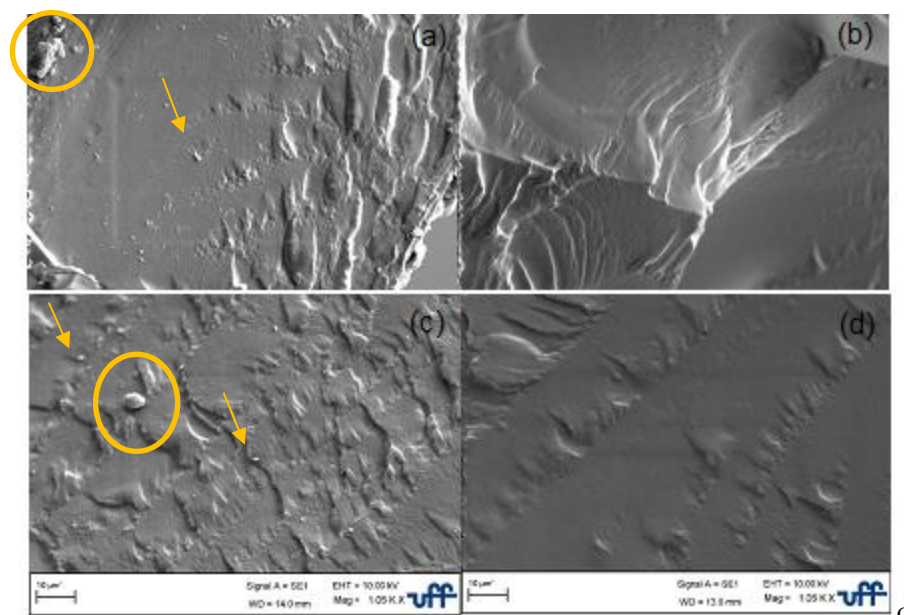


Figura 36- a) PVA, b) PC, c) PS e d) PCS imagens de MEV após 60 dias de ensaio de difusão.

4.12 Ensaio de tração

Como o objetivo do trabalho é avaliar a capacidade das membranas atuarem como geomembrana, foi realizado o ensaio de tração em uma membrana comercial com os mesmos parâmetros do ensaio de tração utilizados para avaliar o PVA puro e as membranas de PVA reticuladas. A Figura 37, mostra o perfil da curva de tração para a membrana comercial. A partir da curva de tração verifica-se que o perfil apresentado é de um material plástico resistente, ou seja, um material que apresenta elevado valor de módulo elástico e que ao ultrapassar a tensão de escoamento apresenta deformação plástica elevada.

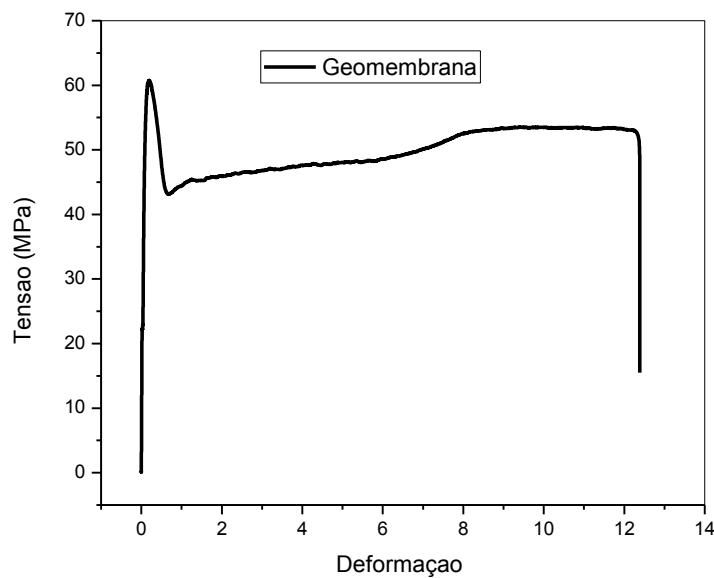


Figura 37 - Curva do teste de tração para uma geomembrana de PEAD 1mm (Neoplastic).

O gráfico tensão x deformação das membranas de PVA puro e PVA reticulada são apresentadas na Figura 38, a partir das curvas exibidas, foram calculados os valores de módulo elástico, tensão e deformação apresentados na Tabela 17 analisando o perfil das curvas, pode-se verificar que o PVA é um polímero com características de um material plástico, ou seja, após a tensão de escoamento, ele apresenta grande região de deformação plástica.

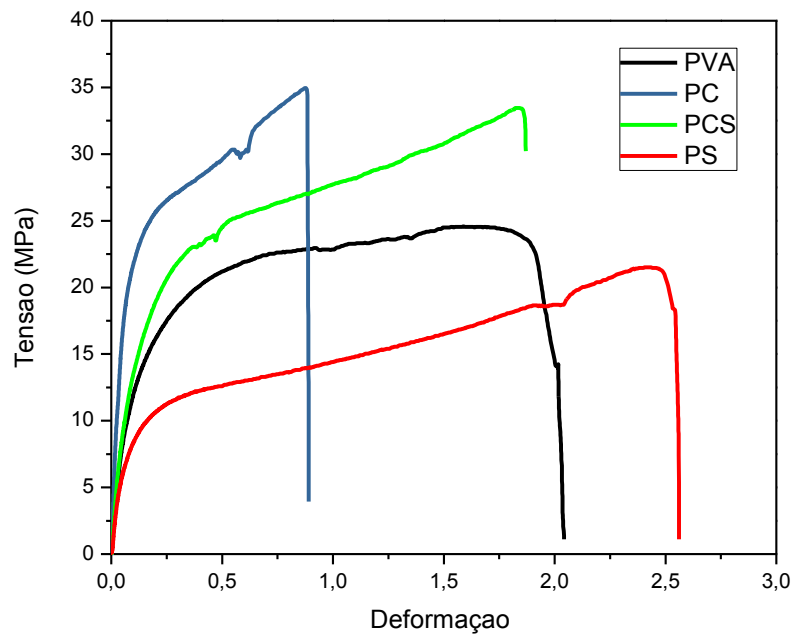


Figura 38 - Perfil das curvas tensão x deformação das membranas de PVA puro e reticulado

Tabela 17 - Valores de módulo de elasticidade, alongamento e tensão

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação Específica na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PVA	23,90	189	204,42
PC	34,84	88	409,52
PS	21,45	245	171,25
PCS	33,46	185	197,70

De acordo com a literatura, para o filme de PVA, a deformação específica foi de 263,5% e a tensão de ruptura foi de 25,6 MPa (Chiellini, Cinelli, Imam e Mao, 2001; Costa e Mansur, 2008; Mansur, Sadahira, Souza e Mansur, 2007; Pereira Jr. et al, 2015). Observando os valores encontrados para a membrana de PVA sintetizada para este estudo, pode-se afirmar que suas propriedades mecânicas estão de acordo com a literatura.

As membranas de PVA reticuladas com ácido, apresentaram perfis diferentes para cada tipo de agente reticulante utilizado. Na membrana PC30-130 observa-se o aumento do módulo elástico em relação ao PVA puro. Isso se deve a reticulação que aumenta a força de ligação entre as cadeias do polímero. Entretanto, observa-se que o material apresentou baixa deformação. A reticulação com o ácido cítrico retirou a mobilidade das cadeias e dessa forma o material apresentou uma característica de fragilidade. Esse tipo de perfil não é desejado para

aplicação de membranas, pois além do módulo baixo, ele rompe sem possibilidades de uma ação corretiva. A membrana PS30-130 apresentou elevada deformação, porém o seu módulo elástico foi ainda menor do que o do PVA. Acredita-se que apesar da reticulação ter ocorrido, como mostrado nos resultados anteriores, a cadeia de PVA reticulada, tenha maior grau de liberdade e movimentação, pois esse agente reticulante (AS) não possui o grupo carboxílico e a hidroxila lateral. Assim como nos demais resultados, a membrana PCS30-130 (que combina a mistura dos ácidos reticulantes) apresenta o comportamento mais próximo ao desejado para aplicação da membrana em cobertura de solos. Isso devido ao fato de ter apresentado módulo elástico maior do que o módulo do PVA puro sem perder a característica de deformação plástica. Logo, a reticulação foi capaz de melhorar a resistência a tração da membrana.

Apesar do menor módulo elástico, a membrana PCS30-130 é que apresenta o perfil mais próximo ao da membrana comercial. A geomembrana comercial analisada é feita de PEAD, um polímero muito mais resistente mecanicamente e quimicamente do que o PVA, porém ele não é biodegradável e nem solúvel em água, o seu descarte incorreto torna-se mais um passivo ambiental a ser considerado.

4.13 Utilização do Modelo MPHMTTP para determinação de parâmetros de transporte de íons em membranas

A utilização do modelo MPHMTTP para previsão da capacidade de retenção de íons para as membranas desenvolvidas requer a determinação do coeficiente efetivo de difusão do íon no meio e respectiva taxa de adsorção. Para avaliar estes parâmetros das membranas desenvolvidas foram realizados ensaios de difusão em uma célula de difusão padronizada visando determinar a distribuição de concentrações do íon ao longo da profundidade na célula preenchida com solo recoberto pela membrana e com nível padronizado de lixiviado por um período de 60 dias.

O modelo foi então, através da aplicação de método inverso de otimização com variáveis respostas determinado o coeficiente de difusão efetiva e a taxa constante de adsorção. Na Figura 41 apresenta-se, de forma comparativa, os resultados obtidos para o íon Cd^{+2} após o contínuo refinamento no método iterativo de otimização. Após o contínuo refinamento no processo iterativo, observa-se que os resultados do modelo concordam de forma satisfatória com os dados experimentais obtidos para a célula preenchida com solo, solo+bentonia, geomembrana comercial e a membrana PVA-reticulada desenvolvida neste estudo para o íon Cd^{+2} em solução aquosa. Utilizando-se o método inverso com o modelo MPHMTTP o

coeficiente efetivo de difusão para a membrana PVA-reticulada foi de $1 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor indica que a membrana produzida é virtualmente impermeável ao íon Cd^{+2} , mostrando que esta membrana seria adequada para a utilização em aterros sanitários. Comparativamente à geomembrana comercial (coeficiente de difusão efetiva dar ordem $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, a membrana PVA-reticulada desenvolvida apresenta desempenho levemente superior.

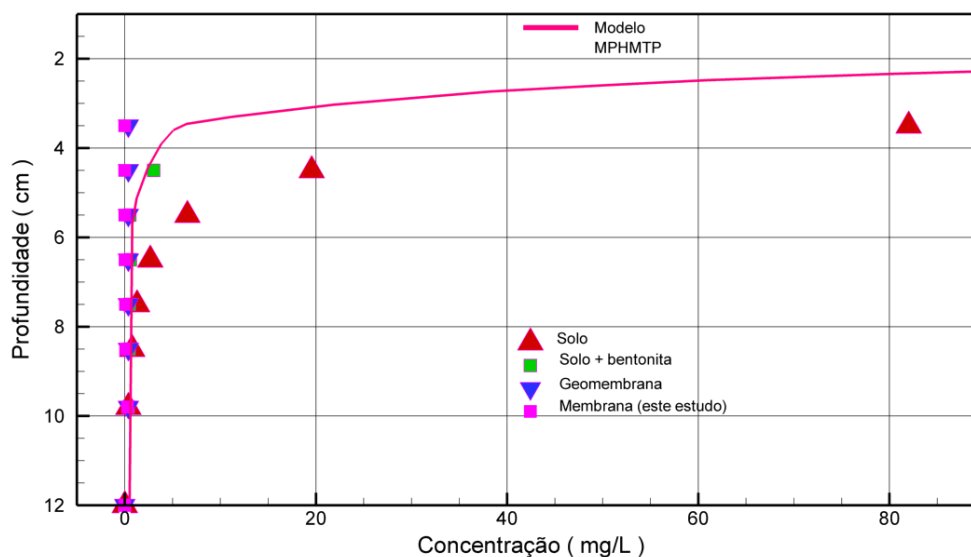


Figura 39 – Comparação do desempenho de diferentes métodos de retenção do íon Cd^{+2} em aterros, destacando-se a eficiência de membranas de PVA reticulado (dados obtidos por Lacerda, 2014 e este estudo).

De forma análoga, a Figura 42 apresenta o resultado comparativo para a difusão do íon Cu^{+2} . Novamente utilizando-se o método inverso com o modelo MPHMTTP o coeficiente efetivo de difusão para a membrana PVA-reticulada obtido foi de $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor indica que a membrana produzida é virtualmente impermeável ao íon Cu^{+2} , mostrando que esta membrana seria adequada para a utilização em aterros sanitários com lixiviados que apresentam este íon.

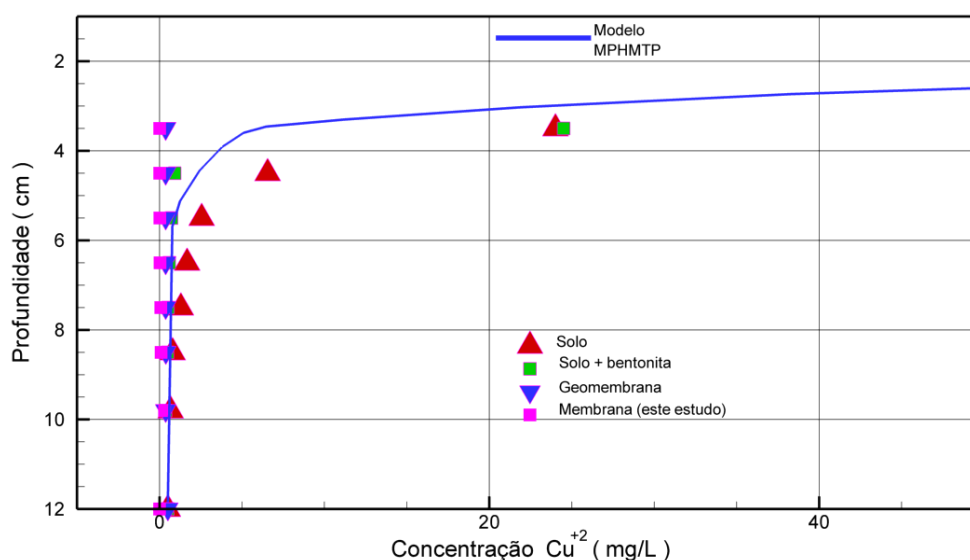


Figura 40 – Comparação do desempenho de diferentes métodos de retenção do íon Cu^{+2} em aterros, destacando-se a eficiência de membranas de PVA-reticulado (dados obtidos por Lacerda, 2014 e este estudo)

Comparativamente a Tabela 18 mostra à geomembrana comercial (coeficiente de difusão efetiva da ordem $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), a membrana PVA-reticulada desenvolvida apresenta desempenho superior.

Os resultados de permeabilidade a vapor, resistência à tração e termogravimetria complementam e confirmam a aplicabilidade da membrana PVA-reticulada para a aplicação em condições aquelas requeridas na impermeabilização de aterros sanitários de forma competitiva.

Tabela 18 – Comparativo do coeficiente de difusão das membranas:

Coeficiente de Difusão Efetivo (D_e) m^2/s				
	Solo	Geomembrana	Bentonita	PCS
	Lacerda 2014	(PEAD)1mm	Lacerda 2014	
Cd^{2+}	$10,2 \times 10^{-14}$	1×10^{-14}	$4,2 \times 10^{-14}$	1×10^{-22}
Cu^{2+}	$3,2 \times 10^{-14}$	1×10^{-12}	$3,2 \times 10^{-14}$	1×10^{-20}

5 CONCLUSÃO

Com o objetivo de desenvolver membranas poliméricas reticuladas a base de PVA para serem empregadas como barreira impermeável, membranas de PVA foram reticuladas através da utilização do ácido cítrico, ácido succínico e a mistura de ambos os ácidos em diferentes proporções e em diferentes temperaturas. Tais membranas foram caracterizadas por diferentes métodos e seu desempenho avaliado por um processo de simulação computacional que, em conjunto com a modelagem matemática, apresentou informações sobre processos e fenômenos envolvidos na contaminação de efluentes líquidos e capacidade de adsorção e impermeabilização aos íons de Cd e Cu. Sendo assim, as seguintes conclusões foram elaboradas:

- ✓ Pela análise de infravermelho nas membranas reticuladas com ácido cítrico e ácido succínico e a mistura de ambos, verificou-se a presença dos grupos funcionais característicos de cada tipo de reticulação, sendo possível concluir que o processo de entrecruzamento foi realizado com sucesso. A estabilidade térmica melhorou com a reticulação e melhorou as interações moleculares.
- ✓ Através dos ensaios de adsorção em soluções multielementar realizados para determinar o tempo de equilíbrio, a isoterma de equilíbrio e o modelo teórico de adsorção mais adequados, concluiu-se que as isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram os maiores coeficientes de determinação para as membranas reticuladas. Contudo, cada tipo de membrana indicou uma ordem de seletividade diferente, portanto, a aplicação dessas membranas demonstra uma eficiência satisfatória para adsorção dos íons de Cd^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} , tornando-as potencialmente viável em aplicação de contenção ou barreiras em aterros sanitários.
- ✓ Avaliando os ensaios de tração verificou-se que a membrana com a mistura dos ácidos apresentou um perfil mais próximo ao da membrana comercial. Porém, a geomembrana comercial analisada é feita de PEAD com espessura de 1 mm, um polímero muito mais resistente mecanicamente e quimicamente que o PVA. Entretanto o PEAD não é biodegradável e nem solúvel em água, tornando seu descarte incorreto um passivo ambiental a ser considerado.
- ✓ A utilização do modelo MPHMTTP, através da aplicação de método inverso de otimização com variáveis das respostas do coeficiente de difusão efetiva e a taxa

constante de adsorção, permitiu concluir que, do ponto de vista da permeabilidade aos íons Cd^{+2} e Cu^{+2} , que a membrana PCS com a mistura dos ácidos que apresentou desempenho satisfatório e poderia ser aplicada em substituição à geomembrana comercial com maior eficiência.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar membranas poliméricas reticuladas a base de PVA com outros agentes de reticulação do grupo carboxílico (-COOH) e grupos sulfônicos (-SO₃H).
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio através de isothermas de adsorção para outros íons.
- Utilizar planejamento fatorial para avaliar influência dos fatores investigados na remoção dos íons.
- Simular numericamente processos de contaminação de efluentes através do modelo MPHMTTP para outros íons e extrair os seus respectivos parâmetros de transporte.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.M. Abd El-aziz, A. El-Maghraby, N.A. Taha, Comparing between polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber and polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber / ydroxyapatite (HA) for removal of Zn⁺² ions from waste water, *Arabian Journal of Chemistry* (2016) doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.025>

Abbasizadeh, S., Kestkar ,A.R., Mousavian, M.A., Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO₂ nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2014).

Abu-Saied, M. A., Wycisk. R., Abbassy, M. M., El-Naim. G. A., Demerdash. F., Youssef, M. E., Bassuony, H., Pintauro, P. N. Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solutions—Fabrication and sorption studies. *Carbohydrate Polymers*. (2017) 149-58.

Ahamad, A.L., Yusuf, N.M., and O oi, B.S., Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology *Desalination*, 287(0) (2012) 35-40.

Ahmed, F.N.; Lan, C.Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination*, 287, (2012) 41-54.

Ali, R. K.; Hulya, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 332-339, 15 jul. 2010.

Almeida, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, (2005) 179f.

Almeida, Francisco T. R.; Santos, Gemmelle O.; Silva, Roberto A. C.; Gomes, Carísia C. Caracterização física do solo utilizado em camadas de cobertura no aterro sanitário de Caucaia-Ceará, Congresso Nortenordeste de Pesquisa e Inovação, 5., (2010).

American Society for testing and Material – ASMT International E96/96M-16, Standart Test Methods for Water Vapor Transmission of Material. and Chemistry of Solids, 68, (2019), 729-733.

Antopoulou, M.; Papadoulos, V.; Konstantinou, I. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 87, (2012), 1385-1395.

Araki, M.S.; Coutinho, C.M.; Gonçalves, L.A.G.; Viotto, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. Separation and Purification Technology, 71, (2010), 13 – 21.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Classificação - NBR-8419, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Resíduo Sólido Urbano – Aterro Sanitário de pequeno – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento - NBR-15849, 2010.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Resíduos sólidos - classificação - NBR-10.004, 2004.

Atkins, P. W. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

Baker, R. W., Membrane Technology and Application. 2nd edition. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

Bhunia, T., et al., Interesting correlation between structure, physic mechanical, swelling and sustained transdermal release behavior of diltiazem hydrochloride in various poly(vinyl alcohol) hydrogel membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(S1), (2012), E177-E189.

Bolto, B. T., Hoang, T., Zongli, M.X., Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, (2009).

Borges, L. Lixões, aterros sanitários e incineradores. *Autossustentável*. 2010. Disponível em: http://www.autossustentavel.com/2010/05/lixoes-aterros-sanitarios-e_30.html. Acesso em 17 julho, (2019).

Boff, F. E. Estudo da seletividade iônica na interação solo-contaminante aplicado a liners. São Carlos: EESC/USP. Seminário (Seminários Gerais em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

Bowen, W. R.; WelfootT, J. S. Predictive modeling of nanofiltration: membrane specification and process optimization. *Desalination*, 147, (2002), 197-203.

Brazel, Hidrofilic Glassy Polymers, *Polymer*, 40, pp. 3383-3398,(1999).

Camelini C. M., Rezzadori, K., Benedetti, S., Proner, M.C., Fogaça, L., Azambuja A.A., Gianchini, A. J., Rossi, M.J., Petrus, J.C.C. Nanofiltration of polysaccharides from *Agaricus subrufescens*. *Applied Microbiology Biotechnology*, 97.

Carvalho, A.L.; Maugueri, F.; Silva, V.; Hernandez, A.; Papalcio, L.; Pradanos, P. AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. *Journal of Materials Science*, 46, (2011), 3356-3369.

Carvalho, M. M.; Ruotolo, L. A. M.; Fernandez Felisbino, R. Synthesis of aluminophosphate by the ionothermal method using factorial design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, (2013), 163-167.

Castilhos Jr., A. B. (coord.) Sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. PROSAB-LIXO 1-125. Santa Catarina, (2006).

Castro, J. A. A multidimensional transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid model. Tese (Doutorado em Engenharia) – Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Japan (2000).

Calvacante Junior, C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

Choi, Y.-J., et al., Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol) / formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 250(1–2), (2005), 295-304.

Çifci, C., and Kaya, A., Preparation of poly (vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions. *Desalination*, (2010).

Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

Cornell, John A. *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

Costa Junior, Desenvolvimento de matriz de quitosana/PVA quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial. Tese de doutorado – UFMG. E.S. 2008.

Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, (2005), 38-70

Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. *Resíduos sólidos industriais*. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

Dabrowski A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, (2001),135-224.

Daniel, D. E. *Geotechnical practice for waste disposal*. London: Chapman & Hall. 1993.

Delle-Site, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30, (2001), 187-439.

Do, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.

Dong, Q., et al., Poly(vinyl alcohol)-based polymeric membrane: Preparation and tensile properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(2), (2011), 1350-1357.

Erdogan, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, 252, (2005), 1324-1331.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Landfill manuals. Landfill site design*. Ireland: EPA, (2000).

Faiz, R.; Li, K. Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/ chemical absorption techniques. *Chemical Engineering Science*.73, (2012). 261-284.

Falath W, Sabir A, Jacob KI. Novas membranas de osmose reversa compostas de conjugados de PVA / goma arábica modificados: Mitigação de incrustação biológica e aumento da resistência ao cloro. *Carbohydrate Polymers*, 155, (2017). 28-39. <http://doi:10.1016/j.carbpol.2016.08.058>

Febrianto, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, (2009), 616-645.

Feldkircher, Wendel. Impermeabilização de aterro sanitário com geomembrana. 2008. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil), Universidade São Francisco, Itatiba, (2008).

Feng , X.; Huang, Y. M., “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review”, *Industrial and Engineering of Chemistry Research*, v. 36, pp. 1048- 1066, 1997.

Feng, X., Huang, R. Y. M., “Studies of a membrane reactor: esterification facilitated by pervaporation”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 4673-4679, 1996

Fernandes, Marco Túlio Cícero Araújo Membranas Isotrópicas e Anisotrópicas Densas Baseadas em Polímeros Naturais para Desidratação de Etanol por Pervaporação / Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, (2010), 2-10.

Gierlich .H e Kolbach,J. Treating landfill leachate in European contries. *Pollution Engineering*, (1998), 10-14.

Gohil, J. M., Bhattacharya, A., & Ray, P. (2005). Studies On The Crosslinking Of Poly (Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Research*, 13(2), 161–169. doi:10.1007/s10965-005-9023-9

Gomes, E. C. C. et al. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. *Chemical Engineering Journal*, 214, (2013), 27-33.

Gurgel, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). 2007. 203 f. Dissertação Mestrado

Habert,A.C.;Borges,C.P.; Nobrega, R. Processos de Separação por Membranas, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

Haelssig, J.B.; Tremblay, A.Y.; Thibault, J. A new hybrid membrane separation process for enhanced ethanol recovery: Process description and numerical studies. *Chemical Engineering Science*. 68, (2012), 492-505.

Hameed, B. H.; Tan, I. A. W.; Ahamadal.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 144, (2008), 235-244.

Han, B., LI, J., Chen, C., et al., Effects of Degree of Formaldehyde Acetal Treatment and Maleic Acid Crosslinking on Solubility and Diffusivity of Water in PVA Membranes, *Chemical Engineering Research & Design*, 81 (A10), (2003), 1385-1392.

Hallaji H., et al., A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2015).

Heydari M, Moheb A, Ghiaci M, Masoomi M Effect of crosslinking time on the thermal and mechanical properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membrane crosslinked with fumaric acid used for dehydration of isopropanol. *J Appl Polym Sci* 128(3), (2013) 1640–1651.

He J, e Chen J. P., A comprehensive review on bissorption of heavy metals by algal biomass materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource technology*. (2014).

Hirotsu, T., Ichimura, K., Mizoguchi, K., Nakamura, E., “Water Ethanol Permsepation by Pervaporation trough Photocrosslinked polyvynilalcohol Composite Membranes”, *Journal Applied of Polymer Science*, 36, (1998), 1717-1729.

Hirotsu, T., Nakajimas, S., “Water Ethanol Permsepation by Pervaporation trough the Plasma Graft Copolymeric Membranes of Acrylic-Acid and Acrylamide”, *Journal Applied of Polymer Science*, 36, (1988), 177-189,.

Ho, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15 – 1, (2006), 81-86.

Hodkinson, N.; Taylor, M. “Thermoplastic Poly (Vinyl Alcohol) (PVOH)”. *Materials World*. 8, (2000), 24-25.

Huang, R. Y. M., Yeom, C. K., “Development of Cross-linked poly(vinyl alcohol) (type 2) and Permeation of Acetic Acid-Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 62, (1991b), 59-73.

Huafeng, T., et al., Electrospinning of polyvinyl alcohol into nanofibers: An approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, (2019).

Huang R. Y. M., Yeom, C. K., “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-linked poly(vinyl alcohol) (PVA). 2. Permeation of Ethanol Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 51, (1990), 273-292

Huang R. Y. M., Yeom, C. K., “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-linked polyvinyl-alcohol Membranes. 3. Permeation of Acetic Acid- Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 58, (1991a), 33-47.

Instituto Brasileiro de Administração Municipal. *Gestão Integrada de Resíduos Sólidos: manual gerenciamento integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, (2001). 200p.,

Itodo, A. U.; Itodo, H. U.; Gafar, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 14 ,4, (2010), 141-145.

Johnson, D.J.; Al Malek, S.A.; Al-Rashidi, B.A.M.; Hilal, N. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment. *Journal of Membrane Science*, 389, (2012), 486- 498.,

Jorissen, L., et al., New membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2), (2002), 267-273.

Kaczmarek, H. e Podgorski, A. Photochemical and thermal behaviours of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92, (2007a), 939-946.

Kaczmarek, H. e Podgorski, A. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191, (2007b), 209–215.

Kerres, J.A., Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1), (2001), 3-27.

Kinniburgh, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, v. 20- 9, (1986), 895-904.

Kochkodan, L. B. S., Hashaikeh, V., Halal, R, N., A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, (2013).

Konar J.; Sem, A.K.; Bhowmich, A.K. Characterization of grafted polyethylene by contact-angle hysteresis and ESCA studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 48, (1993), 1579-1585,

Koros, W. J., Moabbeb, M. “Gas Barreir Polymers”. In: *Polimeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*. Boca Raton, CRC Press, (1996).

Koshy, Y, L.; Paris E.; Ling, S.; Jones, T.; Berue, K. Bioreactivity of leachate from municipal solid waste landfills — assessment of toxicity. *Science of the Total Environment*, 384, (2007), 171-181.

Krumova, M., Lòpez, R., Benavente, R., Mijangos, C., Perena, J. M., “Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)”, *Polymer*, 41, (2000), 9265-9272.

Knop, A. Estudo do comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico. 2007. 256 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

Lacerda, C.V., Castro, J.A., Ritter, E., Pires, J. A. C., Bonfim, A. M., Comparação da eficiência de três materiais na sorção e difusão dos íons metálicos através de ensaios experimentais e simulação computacional, REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, (2011).

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40 - 9, (1918), 1361-1403.

Langmuir, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 38-6, (1916), 1145-1156.

Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Misdan, N.; Kassim, M.A. A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*.287, (2012), 190-199.

Lebrun, L., Da Silva, E., and Metayer, M, Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly(vinyl alcohol) as polymer matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(8), (2002), 1572-1580.

Lengen, A.; Siebken, J. Geomembrane in the United State: A brief discussion. New York: De Groat, Den Hoedt & Termaat, 1996.

Lima, A. C. A. Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

Lima, A. C. A. de. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 185, (2012), 274-284,

Lepsch, I. F. Formação e conservação dos solos. São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

Locastro, João K.; Angelis, Bruno L. D. Barreiras de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. v.20, n.1, (2016).

Macambira, I. Q. Comportamento hidráulico de alguns solos lateríticos para uso como barreira impermeável. 2002. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, SP, 2002.

MAITI, Jatindranath et al. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications?. *Journal of Power Sources*, 216, (2012), 48-66.

Mano, B.E., Mendes, C.L., *Introdução à Polímeros*, 2ª Edição. Editora Blucher, (1999), 161-162.

Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering*, 28, (2008), 539–548.

Marti-Calatayud, M.C., Garcia-Gabaldon, M., and Perez-Herranz, V., Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation exchange membranes at different current regimes. *Journal of Membrane Science*, 443(0), (2013), 181-192.

Martinelli, A., et al., Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. *Solid State Ionics*, 177(26–32), (2006), 2431-2435.

Martinez, J. M.; Albella, J. M. *Física de Dieléctricos*, Editora Marcombo, Barcelona, 1984.

Martinez, L.P. *Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*. Tesis de doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1999.

Martinez-Felipe, A., et al., Characterization of crosslinked poly (vinyl alcohol)-based membranes with different hydrolysis degrees for their use as electrolytes in direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(2), (2012), 1000-1011.

Matsuyama, H., Teramoto, M., Urano, H., “Analysis of Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol) Hidrogel Membrane”, *Journal of Membrane Science*, 126, (1997), 151-160

Mayara, P. C., Terci, Nanocompósitos Poliméricos BIodegradáveis de Poli (Adipato-Co-Tereftalato de Butileno) para utilização em embalagens de alimentos, Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (2018).

Mckay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, (1996).

Mello, B.C.B.S.; Petrus, J. C. C.; Hubinger, M. D. Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. *Journal of Food Engineering*, 96, (2010), 533-539.

Melo, D. Q. et al. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering Data*, 58 -3, (2013), 798-806.

Melo, D. Q. Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} utilizando esferas de sílica funcionalizadas com edta: estudo em batelada e coluna. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2012).

Merle, G., Wessling, M., and Nijmeijer, K., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, 377(1–2), (2011), 1-35

Morais, J.L. Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, (2005).

Moravia, W. G. Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com Sistema de Separação por Membranas. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. MG. (2010).

Moreira, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2008).

Moreira, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju, Química Nova, São Paulo, 32 -7, (2009), 1717-1722.

Morgan, P.W. Condensation polymers: by interfacial and solution methods in: Polymer Reviews, v. 10, Wiley: New York, (1965), 19-64.

Muhamad, H.; Doan, H.; Lohi, A. Batch and continuous fixedbed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. Chemical Engineering Journal, 158, (2010), 369-377.

Muller, F., Membranas Poliméricas Íon Seletivas Aniônicas E Catiônicas Para Uso Em Eletrodiálise. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre UFRGS. (2009).

Nanoparticle in situ Growth within Crosslinked Poly(ester-co-styrene) Induced
Narendra Reddy, Yiqi Yang, Citric acid cross-linking of starch films, Food Chemistry 118 (2010) 702–711.

Nascimento, J.F. Avaliação de Membranas de Osmose Inversa no Tratamento de Águas de Purga de Torres de Refrigeração de Indústria Petrolífera com Finalidade de Reuso. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós- graduação em Química. UFF, Niterói.

Ordóñez, J.A.; Rodríguez, M.I.C.; Álvarez, L.F.; Sanz, M.L.G.; Mingullón, G.D.G.F.; Perales L.H.; CORTECERO, M.D.S. *Tecnología de alimentos - Alimentos de origem animal*. Porto Alegre: Artmed, v. 2., (2005)

Othman, S H et al., Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste. *Food Science and Technology*, 37, (2017), nn. suppl 1, 63-70.

Panchanathan, Kanakasabai et al. Preparation and characterization of crosslinked PVA/TiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for Direct Methanol Fuel Cell applications. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*, 3 - 5, (2015).

Piedade Júnior, C. R. C. Análise da potencialidade de alguns solos não lateríticos para utilização em barreiras impermeáveis. *Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, (2003).*

Praptowidodo, S. V., “Influence of Swelling on Water Transport Through PVAbased Membrane”, *Journal of Molecular Structure*, 739, (2005), 207-212.

Rafizul, I.M.; Alamgir, M. Characterization and tropical seasonal variation of leachate: Results from landfill lysimeter studied. *Waste Management*, 32, (2012), 2080-2095.

Ramesh, A.; Lee, D. J.; Wong, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid Interface Science*, 291, (2005), 588-592.

Raulino, G. S. C. Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2011).*

Refojo, M. F. (1965). Permeation of water through some hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(10), 3417–3426. doi:10.1002/app.1965.070091019

Reichert, G. A. Resíduos Sólidos: Projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários. Guia do Profissional em treinamento da rede CESA-Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. (2007), p. 109.

Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, (2008), 468-493.

Rezzadori, Katia Caracterização de Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa Submetidas à Permeação de n-Hexano e CO₂ Denso, Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programade Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, SC; (2014), 211.

Rowe, K. Role of GCL's in Controlling Leakage through Composite Liners, Proceedings. In: International Symposium On Geosynthetic Clay Liners, 3., Wurzburg. **Anais...** Wurzburg: ConSem GmbH, 2010.

Rhim, J.-W., et al., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. *Journal of Membrane Science*. 238(1-2), (2004) 143-151.

Rhima, J.-W., Park, H. B., Lee, C. -S., Jun, J. -H., Kim, D. S., Lee, Y. M., "Crosslinked Poly(vinyl Alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Metanol Transport through Membranes", *Journal of Membrane Science*, 238, (2004), 143-151.

Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, (1984).

Sachit, D.E.; Veenstra, J.N. Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters. *Journal of Membrane Science*. 453, (2014), 136-154.

Sampaio, E. P. M. Mineralogia do solo. Portugal: Departamento de Geociências da Universidade de Évora, (2006).

Sagle, A.C., JU, H., Freeman, B.D., Sharma, M.M.. PEG-based hydrogel membrane coatings, *Polymer* 50, 756-766, 2009

Scott, K. Handbook of Industrial membranes. Introduction to Membrane Separations. Elsevier, cap.1, (1995), p.3-175,

Shen, C.-C., et al., Modifying microphase separation of PVA based membranes for improving proton/methanol selectivity. *Desalination*, 233(1–3), (2008), 82-87.

Shi, R., Bi, J. L., Zhang, Z. Z., Zhu, A. C., Chen, D. F., Zhou, X. H., Zhang, L. Q., & Tian, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, 74(4), (2008), 763–770.

Shi, R., Zhang, Z. Z., Liu, Q. Y., Han, Y. M., Zhang, L. Q., Chen, D. F., & Tian, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 69(4), (2007), 748–755.

Shuaiyang Wang, Junli Ren, Weiying Li, Runcang Suna, Shijie Liu, Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid, *Carbohydrate Polymers* 103 (2014) 94– 99.

Silva, E.C.; Paola, M.V.R.V.; Matos, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Revista Brasileira Ciência Farmacêuticas*, 43-3, (2007).

Siu, P. C. C. et al., Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange. *Chinese Journal of Enineering*, (2015).

Silva, P.; Peeva, L. G.; Livingstone, A.G. Organic solvent nanofiltration (OSN) with spiral-wound membrane elements – Highly rejected solute system. *Journal of Membrane Science*. 349, (2010), 167- 174.

Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. Identificação o espectrométrica de compostos orgânicos, 7th edition, LTC, (2007).

Soler-Crespo RA, Mao L, Wen J, Nguyen HT, Zhang X, Wei X, Espinosa HD. (2019). Camada de polímero atômica fina melhora a resistência das monocamadas de óxido de grafeno. *Importam.* <http://doi:10.1016/j.matt.2019.04.005>

Sonker AK, Tiwari N, Nagarale RK, Verma V Synergistic effect of cellulose nanowhiskers reinforcement and dicarboxylic acids crosslinking towards polyvinyl alcohol properties. *J Polym Sci* 54(16), (2016), 2515–2525.

Sonker, A. K., Rathore, K., Nagarale, R. K., & Verma, V. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), (2017), 1782–1794. doi:10.1007/s10924-017-1077-3

Sousa Neto, V. O. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. *Bioresources*. 7-2, (2012). p. 1504-1524.

Sousa, R. P.; Oliveira, I. B.; Machado, S. L.; Sales, E. A. Canal de fluxo instrumentalizado: fluxo bidimensional da água em areia não saturada para teste do aparato. In: VII Simpósio Brasileiro De Solos Não Saturados, 7. (2011).

Sousa Neto, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Bioresources and technology*, 6 - 3, (2011), 3376-3395.

Souto, G.D.B. Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2009).

Tang, C. Y.; Kwon, Y.; Leckie, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination*. 242,(2009), 149-167.

Finch, C. A., Polyninyl Alcohol – Properties and Applications, Chapter 2, Londres, John Wiley& Sons, (1973).

Toyoshima, K., “Properties of Polyvinyl Alcohol Films”, IN: FINCH, C. A., Polyninyl Alcohol – Properties and Applications, Chapter 14, Londres, John Wiley& Sons, (1973).

Tres, M.V. Separação de mistelas óleo de soja/n-butano e óleo de soja/n- hexano utilizando membranas cerâmicas e poliméricas do tipo fibra oca.. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, URI, Erechim. (2012).

Tres, M.V.; Ferraz, H.C.; Dallago, R.M.; Di Luccio, M.; Oliveira, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetal oil/organic solvents separation. *Journal of Membrane Science*, 362,(2010), 495-500.

Tres, M.V.; Mhor, S.; Corazza, M.L.; Di Lucco, M.; Oliveira, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 333, (2009),141-146.

Tsuchiya, T.; et al. Specimen Size Effect on Tensile Strength of SurfaceMicromachined Polycrystalline Silicon Thin Films”, *J. Microelectromechanical Systems*, 7, (1998), 106.

Ulbricht, M. Advanced functional polymers membranes. *Polymer*, 47, (2006), 2217-2262.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Criteria for municipal solid waste landfills (MSWLF Criteria): Design criteria. Chapter 4. Subpart D. Ohio: USEPA, (1993).

Uhde, B.T, et al, Comportamento De Barreiras Eossintéticas Em Aterros Sanitários: Uma Revisão Da Literatura, X Seminário De Engenharia Geotécnica Do Rio Grande Do Sul Geors 2019.

Vidal, C. B. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, (2011), 466-473.

Vidal, C. B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, 112,(2012) p. 178-185.

Vertematti, J.C., 2004. "Manual Brasileiro de Geossintéticos."

Wang Xi., et al., Poly (ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly (vinyl alcohol)-doped poly (ethyleneimine) solution system and its application. *Journal of Membrane Science*, (2011).

Wang, M., et al., The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan. *Journal of Membrane Science*, 442(0), (2013), 39-47.

Wang, S. Y., Li, H. L., Ren, J. L., Liu, C. F., Peng, P., & Sun, R. C.. Preparation of xylan citrate—A potential adsorbent for industrial wastewater treatment. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), (2013), 1960–1965.

Wang, T.; Turhan, M.; Gunasekaran, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Polymer International*, 53, (2004), 911-918.

Yan, G.; Vitaraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78, (2001), 243-249.

Yang, E., Qin, X., and WANG, S., Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane. *Materials Letters*, 62(20), (2008), 3555-3557.

Yang, L., Zhang, H. Y., Yang, Q., & Lu, D. N. Bacterial cellulose–poly (vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels prepared by chemical crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1), (2012)., 245–251.

Ye, Yun-Sheng et al. Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes crosslinked with sulfonic acid containing benzoxazine monomer as proton exchange membranes. *Polymer*, 50, (2009), 3196-3203.

Zaslavski, I., et al., Electrochemical CaCO₃ scale removal with a bipolar membrane system. *Journal of Membrane Science*, 445(0), (2013), 88-95.