



Universidade de Caxias do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenadoria de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
POLISULFONA-POLIURETANO PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA
DE PROCESSOS TÊXTEIS INDUSTRIAIS SIMULADOS**

M.Sc. NÉRIO BOGONI JÚNIOR

Orientador: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo

Coorientador: Profa. Dra. Cintia Marangoni (UFSC)

Caxias do Sul, 08 de dezembro de 2020

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA-
POLIURETANO PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA DE PROCESSOS TÊXTEIS
INDUSTRIAIS SIMULADOS**

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência
dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”

Orientador: Prof. Dr. Janaina da Silva Crespo

Coorientador: Prof. Dr. Cintia Marangoni

Caxias do Sul

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B675p Bogoni Júnior, Nério

Preparação e caracterização de membranas de polisulfona-poliuretano para recuperação de água de processos têxteis industriais simulados [recurso eletrônico] / Nério Bogoni Júnior. – 2020.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Cintia Marangoni.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Polímeros. 2. Poliuretano. 3. Águas residuais - Purificação. 4. Indústria têxtil - Inovações tecnológicas. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Marangoni, Cintia, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

NÉRIO BOGONI JÚNIOR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA-
POLIURETANO PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA DE PROCESSOS TÊXTEIS
INDUSTRIAIS SIMULADOS**

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência
dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”

Caxias do Sul, 08 de dezembro de 2020.

Banca Examinadora

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo (Orientador)

Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Cintia Marangoni (Coorientador)

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dra. Mara Andrade Zeni

Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Universidade de Caxias do Sul

Dr. Renan Demori

Universidade de Caxias do Sul

“Seja feliz! Compre uma bicicleta e vá pedalar.”

Nério Bogoni Júnior

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao dom da vida. Seja fornecida por Ele, energia criadora ou ser supremo, seja por mera obra do acaso, mas agradeço por ter recebido o dom da vida. Não de qualquer forma, mas sim como um ser pensante. Independente de visão científica, religiosa ou filosófica que explique o porque de tudo.

Tal realização não teria sido possível sem o amparo familiar. Agradeço aos meus pais Nerio Bogoni e Sonia Ignácio Gomes pela educação e laços familiares proporcionados.

Minha companheira de todas as lutas, Caren Machado Menezes, por amparar nos momentos bons e dos não tão bons.

Minha orientadora, Janaina da Silva Crespo, por toda a paciência e dedicação ao longo do doutorado.

Minha coorientadora, Cintia Marangoni, por ter dado todo apoio necessário.

Agradeço a prof. Mara Zeni Andrade por todo o apoio.

Agradeço a Jocenei Duarte, por toda parte de confecção das membranas.

Aos amigos, que de longe ou de perto, acompanharam esta etapa, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As técnicas que utilizam membranas para o tratamento de águas residuais costumam promover maior qualidade da água tratada quando comparada a outros processos. Dentre eles, a pervaporação apresenta vantagens em termos de seletividade, além da baixa pressão de trabalho, o que pode evitar problemas de entupimento. Por outro lado, a polissulfona e o poliuretano possuem características complementares que podem conferir a blenda polimérica, composta por esses dois polímeros, características interessantes na aplicação de membranas em escala industrial. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas à base de polissulfona/poliuretano e testá-las com um efluente simulado contendo o corante preto reativo e cloreto de sódio utilizando o processo de pervaporação. Na sua confecção, também foram aplicados tratamento térmico (a 60 ° C) e tratamento de fotoirradiação (com luz ultravioleta). As caracterizações foram realizadas analisando propriedades físicas, químicas, superficiais, morfológicas, físico-químicas e térmicas. De maneira geral, foi possível verificar que todas as membranas possuem uma camada densa. A análise térmica permitiu definir que a temperatura de trabalho indicada está abaixo de 50 ° C. Com o efluente simulado (corante preto reativo), todas as membranas atingiram 100% de seletividade. Já com a solução salina, a seletividade média ficou em torno de 98,5%. Os valores de fluxo de permeado ficaram dentro da faixa apresentada pelas membranas comerciais variando de 1,6 a 2,4 kg·m⁻²·h⁻¹. Ainda que, para a membrana fotoirradiada a reação de fotoenxerto tenha ocorrido, dentre todas as membranas a blenda sem quaisquer tratamentos se sobressaiu as demais, apresentando o maior fluxo de permeado dos efluentes simulados. Os resultados revelam que essas membranas são capazes de

recuperar águas residuais de processos têxteis, além de terem o potencial de remover sais da água pelo processo de pervaporação.

Palavras-chave: polisulfona; poliuretano; membrana; pervaporação; águas residuais têxteis.

ABSTRACT

Techniques using membranes for the treatment of wastewater usually promote higher quality of treated water when compared to other processes. Among them, pervaporation has advantages in terms of selectivity, in addition to low working pressure, which can prevent clogging problems. On the other hand, polysulfone and polyurethane have complementary characteristics that can confer the polymer blend, composed of these two polymers, interesting characteristics in the application of membranes on an industrial scale. In this sense, the objective of this work was to prepare and characterize membranes based on polysulfone / polyurethane and test them with a simulated effluent containing the reactive black dye and sodium chloride using the pervaporation process. In its manufacture, heat treatment (at 60 ° C) and photoirradiation treatment (with ultraviolet light) were also applied. The characterizations were carried out by analyzing physical, chemical, surface, morphological, physical-chemical and thermal properties. In general, it was possible to verify that all membranes have a dense layer. The thermal analysis allowed to define that the indicated working temperature is below 50 °C. With the simulated effluent (reactive black dye), all membranes reached 100% selectivity. With the saline solution, mean selectivity was around 98.5%. The permeate flow values were within the range presented by commercial membranes ranging from 1.6 to 2.4 kg·m⁻²·h⁻¹. Although, for the photo-radiated membrane, the photo-graft reaction occurred, among all membranes, the blend without any treatments stood out from the others, presenting the highest permeate flow of the simulated effluents. The results reveal that these membranes are capable of recovering wastewater from textile processes, in addition to having the potential to remove salts from water through the pervaporation process.

Keywords: polysulfone; polyurethane; membrane; pervaporation; textile wastewater.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Principais processos da indústria têxtil que necessitam de água e geram efluentes.	35
Figura 2 - Desastres ambientais causados por efluentes contendo corantes. (a) Coloração vermelha nas águas do rio Jian, na China em 2011 devido à contaminação por corantes (48). (b) mortandade de peixes no rio Reno em 1986 na Suíça (49).	36
Figura 3 - Estrutura química do corante preto reativo (62).	40
Figura 4 - Módulos de pervaporação de (a) vácuo; (b) por gás de varredura e; (c) termopervaporação. Fonte: Adaptado de (70).	44
Figura 5 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de várias membranas sintéticas. Fonte: Adaptado de (83).	51
Figura 6 - Representação esquemática de três diferentes tipos de morfologia de membranas. Fonte: Adaptado de (80)	52
Figura 7 - Estrutura química (a) Polisulfona (92); (b) Poliuretano (93).	54
Figura 8 - (a) Blenda PSf/PU (proporções de 13% e 7%, respectivamente) foi solubilizada em clorofórmio. (b) espalhamento da solução com ajuda de uma faca de espalhamento, apoiada sobre uma placa de vidro. Fonte: o autor.	59
Figura 9 - Irradiação das membranas contendo o fotoiniciador Irgacure com luz ultravioleta em lâmpada HPL-N 125 Phillips. Fonte: o autor.	60

Figura 10 – (a) Determinação do ângulo de contato das membranas pela técnica da gota séssil e; (b) software Surftens. Fonte: o autor.....	64
Figura 11 - Esquema do sistema de pervaporação (PV) do LABMAM (UFSC).....	67
Figura 12 - Imagem dos módulos de PV aberto e fechado. Fonte: o autor.	68
Figura 13 - SEM-FEG da seção transversal das membranas de PSf/PU. Fonte: o autor.....	73
Figura 14 - ATR-FTIR dos polímeros PSf e PU. Fonte: o autor.	76
Figura 15 - Espectros de ATR-FTIR das membranas M0 e M3. Fonte: o autor.....	79
Figura 16 - Representação da possível interação do fotoiniciador com o PU após o tratamento UV. Fonte: adaptado de (127).....	80
Figura 17 - Curvas de DSC para (a) PU puro e; (b) PSf pura. Fonte: o autor.	81
Figura 18 - (a) Curvas de DSC para todas as membranas PSf/PU; (b) Inserção da região de Tg e Tm para M1 e M2. Fonte: o autor.	82
Figura 19 - Curvas de DSC para todas as membranas PSf / PU na entre 160 e 200 °C.	82
Figura 20 - Efeito da porosidade na condutividade térmica das membranas.....	84
Figura 21 - Curvas TGA e DTG para todas as membranas PSf/PU. Fonte: o autor.....	85
Figura 22 - Curva de TGA e DTG para o PU puro. Fonte: o autor.....	87

Figura 23 - Imagem de SEM-FEG da superfície das membranas M0 e M3 (500 x).	89
Figura 24 - SEM-FEG de (a) superfície da membrana M3 (500 x e inserção 5 kx) e (b) EDS da superfície da membrana M3, onde é possível ver o corante RB aderido em vermelho e inserção da estrutura do corante RB. Fonte: o autor.	91
Figura 25 - Fluxo permeado vs. soluções e membranas PSf / PU em 60 (algumas amostras apresentaram desvio padrão igual a zero).....	92
Figura 26 - (a) Imagem SEM-FEG mostrando a obstrução dos poros dos cristais de NaCl e (b) linha EDS para NaCl dentro do poro. Fonte: o autor.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de corantes têxteis.....	39
Tabela 2 - Formas de classificação de diferentes membranas.....	50
Tabela 3 - Nomenclatura, composição, tratamento e tempo de preparo das membranas. ...	61
Tabela 4 - Tortuosidade e médias de tamanho de poros para as membranas PSf/PU.....	74
Tabela 5 - Massa específica, porosidade e valores de espessura para as membranas PSf/PU.	75
Tabela 6 - Principais bandas observadas no espectro de ATR-FTIR da PSf.	77
Tabela 7 - Principais bandas observadas no espectro de ATR-FTIR do PU.....	78
Tabela 8 - Perda de massa (%) de todos os estágios de degradação e Tonset do primeiro estágio de degradação obtidos das curvas de TGA das membranas.....	85
Tabela 9 - Grau de inchamento (%) e ângulos de contato (°) das membranas de PSf / PU.....	87

SIGLAS E ABREVIações

A	Área efetiva da membrana
ATR	Reflexão total atenuada
CA	Ângulo de contato
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DW	Água deionizada
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
J	Fluxo de permeado
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LPOL	Laboratório de Polímeros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_{0-3}	Membranas de 0 a 3
M_d	Massa das membranas úmidas
M_t	Massa de permeado no tempo t
M_{t_0}	Massa de permeado no tempo t_0
M_w	Massa das membranas secas
OMC	Organização Mundial do Comércio
PE	Polietileno
RB	Corante Preto Reativo
PSf	Polisulfona
PU	Poliuretano
PV	Pervaporação
PVA	Álcool Polivinílico
SS	Solução salina
t	Tempo

Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
Tm	Temperatura de fusão
Tonset	Temperatura de início do evento térmico
<i>UD</i>	Grau de inchamento
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
<i>W</i>	Fração em peso de um determinado componente
WD	Distância de trabalho
ρ_e	Densidade do etanol
ρ_m	Densidade da membrana
ρ_o	Densidade do octanol
χ	Tortuosidade
ε	Porosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	28
2. OBJETIVOS.....	32
2.1 GERAL	32
2.2 ESPECÍFICOS	32
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	33
3.1 ÁGUAS RESIDUAIS NA INDÚSTRIA	33
3.1.1 <i>Geração e tratamento de águas residuais têxteis</i>	34
3.1.2 <i>Uso, descarte e efeitos dos corantes no meio ambiente.....</i>	36
3.1.3 <i>Corantes de Tingimento Têxtil</i>	37
3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE COR DOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTEL	41
3.3 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	43
3.3.1 <i>Processos de Pervaporação na Industria Têxtil.....</i>	46
3.3.2 <i>Módulo de membrana para Pervaporação.....</i>	47
3.4 MEMBRANAS.....	48
3.4.1 <i>Classificação de Membranas.....</i>	49
3.4.2 <i>Materiais Utilizados na Confecção de Membranas</i>	53
3.4.3 <i>Síntese de Membranas.....</i>	55
4. MÉTODOS E TÉCNICAS	58
4.1 – PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CONFECCIONADAS.....	61
4.2.1 <i>Propriedades Físicas.....</i>	61
4.2.2 <i>Propriedades Superficiais.....</i>	63
4.2.3 <i>Propriedades Morfológicas e Físico-químicas.....</i>	64
4.2.4 <i>Propriedades Térmicas.....</i>	66
4.3 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	66
4.3.1 SOLUÇÕES USADAS NO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	68
4.3.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72

5.1 CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	72
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	75
5.3 VALIDAÇÃO DAS MEMBRANAS CONFECCIONADAS EM PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	91
6. CONCLUSÃO	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
APÊNDICE A.....	108

1. Introdução

O despejo de efluentes muitas vezes ricos em poluentes nos corpos hídricos é um dos grandes causadores de impactos ambientais. A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água dentre os setores industriais, com um consumo médio de 125 L por kg de produto final (1). Ainda, é uma das que mais utiliza insumos químicos e processos, com uma variabilidade extremamente alta em relação às composições de águas residuais frequentemente mutáveis (sazonalmente ou até mesmo diariamente), que podem diferir substancialmente de empresa para empresa (2). O efluente têxtil é caracterizado pela cor, pelo uso de corantes reativos e não reativos não fixados (3,4). Portanto, esse efluente apresenta uma vasta gama de poluentes e exige que o tratamento seja eficiente para que a água utilizada possa retornar ao meio ambiente, minimizando os impactos ambientais gerados, ou mesmo para que seja reutilizado no processo. Atualmente, no Brasil os tratamentos utilizados pelas indústrias cumprem as determinações definidas pelo CONAMA referente ao descarte de efluentes (5). No entanto, as legislações se adaptam constantemente às necessidades ambientais de cada local exigindo maior qualidade do efluente descartado (6). Além disso, em alguns casos as diretrizes de descarte não satisfazem os requisitos para a reutilização do efluente tratado (7).

A recuperação de águas residuais por processos convencionais como tratamento físicos (8,9), químicos (10), biológicos (11–13) e híbridos (14) são adequadas para a remoção de alguns contaminantes, mas a utilização dos mesmos não torna a água adequada para fins que exijam maior qualidade (15). As águas residuais têxteis podem ainda ser tratadas usando técnicas mais avançadas como as de degradação catalítica, biodegradação, adsorção, eletrólise, fotodegradação, ozonização, entre outras. Porém, devido a problemas

apresentados por esses métodos (16,17) relacionados aos constituintes e ao ambiente problemático, as técnicas utilizando membranas poliméricas para o tratamento de águas residuais se sobrepõem em alguns aspectos e, por isso, têm sido testadas como uma alternativa de tratamento. Os aspectos mais relevantes são a qualidade do produto final e a versatilidade dos processos. Isto é, nem os tratamentos convencionais nem mesmo os mais avançados conseguem atingir a qualidade da água tratada por técnicas utilizando membranas (18). Além disso, estas técnicas permitem concentrar, fracionar e purificar compostos presentes nas águas residuais. Dentre estas, diversos tipos de filtração e osmose inversa são amplamente estudadas, porém, a técnica de pervaporação apesar de apresentar vantagens em relação a outras técnicas aplicadas na indústria têxtil, como maior seletividade e pressão de trabalho atmosférica, foi pouco explorada para a recuperação de águas residuais deste segmento (19,20).

Na pervaporação (PV) uma mistura líquida é aquecida e transformada em vapor, que entra em contato com uma membrana polimérica densa, a qual por sua vez promove o transporte seletivo de componentes através de si mesma, devido a um gradiente de potencial químico. Os sistemas de PV estão disponíveis comercialmente para algumas aplicações, principalmente para a remoção de água de soluções de álcool concentradas ou para a remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis (VOCs) de água contaminada (21). Porém, apesar do grande interesse na separação de líquidos orgânicos, principalmente para a recuperação de solventes com baixa concentração de aromáticos, ainda são necessárias pesquisas para o desenvolvimento de membranas adequadas para PV, com alto desempenho em termos de fluxo e seletividade e mais adequadas à realidade industrial (22,23). Desta

forma, o desenvolvimento de novas membranas torna-se importante para aumentar as possibilidades de aplicação do processo, que é pouco utilizado para soluções têxteis.

O fator determinante que garante a seletividade na PV é a interação entre o material polimérico das membranas e os componentes da mistura a ser separada. Segundo autores, a eficiência do processo pode ser consideravelmente melhorada em termos de fluxo por meio do uso de blendas poliméricas (24,25). Nessas membranas é possível obter camadas densas com espessura reduzida, aumentando o fluxo de permeado, mantendo a seletividade e a resistência mecânica. Além disso, a seletividade de sorção é o principal contribuinte para a seletividade na separação de líquidos orgânicos, considerando que a seletividade difusiva é muito baixa devido ao grande tamanho molecular dos penetrantes (26,27). Quando há afinidade excessiva entre o polímero e um componente, ocorre um significativo inchamento das membranas, resultando em perda de seletividade e resistência mecânica (28,29).

Alguns dos polímeros utilizados na produção de membranas assimétricas são a polisulfona (PSf) e o poliuretano (PU), na forma isolada, de blendas ou compósitos (30,31). As propriedades da membrana incluindo o material e sua morfologia são importantes para determinar o transporte de vapor e consequentemente o desempenho do processo de PV. Preparadas pelo método de inversão de fase, as membranas de PSf possuem boa resistência mecânica, alta resistência ao calor e elevada estabilidade química, o que as tornam aptas a serem utilizadas em processos de ultrafiltração e também como suporte para membranas compósitas para nanofiltração e osmose inversa (30,32). As membranas de PU, geralmente não porosas, são utilizadas em muitas aplicações industriais por apresentarem boas propriedades mecânicas e de barreira assim como resistência química (30,31). Além disso, o

uso de membranas de PU para separar aromáticos por pervaporação foi relatado na literatura (22).

A preparação de membranas de blendas poliméricas fotoenxertadas tem sido descrita como uma forma de obtenção de membranas poliméricas ou blendas com propriedades de separação características (33,34). A preparação de membranas a partir da blenda PSf/PU por fotoenxerto visando a separação de gases foi descrita na literatura (30). Unindo a estabilidade hidrofílica, térmica e mecânica devido à presença de PU (35) com a resistência a agentes oxidantes da PSf, a blenda é capaz de resultar em membranas com maior fluxo do permeado e melhor seletividade na pervaporação (36). A recuperação de águas residuais têxteis que corresponde à mistura de compostos inorgânicos, polímeros e produtos orgânicos, por exemplo, foi tratada com sistemas anaeróbicos (16,17,37) ou processos de destilação por membrana para a separação de corantes e pigmentos (37–39). Porém, até o momento, a membrana da blenda PSf/PU com tratamento de fotoiniciação ainda não foi testada na recuperação de águas residuais simuladas de efluentes têxteis.

Nesse sentido, este trabalho propõe o desenvolvimento e a análise da eficiência das membranas da blenda poliméricas de polisulfona (PSf) e poliuretano (PU) fotoiniciadas e tratadas termicamente, e utilizar a técnica de PV para tratar águas residuais de tingimento simuladas. Para isso, as membranas foram caracterizadas pré e pós-processo em função das suas propriedades físicas, superficiais, químicas e térmicas.

2. Objetivos

2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho de doutorado é desenvolver e caracterizar membranas poliméricas, a partir da blenda polisulfona (PSf) / poliuretano (PU) obtidas pela técnica de inversão de fase, modificadas por radiação UV e tratadas termicamente. Para validação das membranas confeccionadas, testou-se em escala laboratorial a aplicação destas, visando à recuperação de águas com efluentes têxteis simulados utilizando pervaporação.

2.2 Específicos

- a) Desenvolver e preparar membranas poliméricas a partir da blenda PSf/PU capazes de recuperar águas com efluentes têxteis simulados;
- b) Avaliar a influência dos tratamentos térmico e de fotoirradiação nas propriedades das membranas;
- c) Avaliar as membranas quanto às suas propriedades morfológicas, superficiais, térmicas e químicas para validar o processo de tratamento mais adequado e relacionar as características da membrana com os resultados no processo de pervaporação;
- d) Determinar a eficiência das membranas poliméricas de PSf/PU para reuso de águas têxteis.

3. Referencial teórico

Este capítulo consiste de uma revisão bibliográfica composta por quatro itens principais. O primeiro se refere a uma abordagem geral sobre as águas residuais provenientes da indústria. O segundo aborda o tratamento de águas residuais na indústria têxtil. O terceiro item trata do processo de pervaporação. O quarto e último traz um panorama sobre classificação, processos e materiais para membranas.

3.1 Águas residuais na indústria

A escassez generalizada da água é uma preocupação para as futuras gerações e esse fenômeno vem se agravando devido ao mau uso desse recurso. Além do desperdício, o despejo de efluentes industriais é um dos grandes vilões de pequenos corpos hídricos (rios e lagos). Dependendo do tipo de indústria, vários elementos contaminantes traço, como arsênio, cádmio, cromo, mercúrio, manganês, chumbo, entre outros, acima do padrão permitido, foram detectados em várias descargas de efluentes industriais (40). Se esses elementos não forem adequadamente controlados, poderão ter um impacto significativo de curto e longo prazo na saúde humana e no meio ambiente, tanto para a flora quanto para a fauna (4).

Os metais são encontrados em efluentes de diferentes segmentos industriais, no entanto, as indústrias que utilizam corantes e pigmentos se destacam devido a vultosa quantidade de água descartada. Os corantes são uma classe importante de compostos orgânicos/sintéticos usados em muitas indústrias, especialmente em produtos têxteis. Consequentemente, eles se tornaram poluentes ambientais industriais comuns durante sua

manufatura e, posteriormente, durante o tingimento de fibras. Os principais metais encontrados nos corantes cromóforos em efluentes têxteis são cobalto, cobre e cromo (41), porém, também são encontrados elementos traço de mais alta toxicidade como chumbo e cádmio (42).

Entretanto, não apenas os metais podem causar danos ao meio ambiente e ao ser humano. No caso dos corantes, certas concentrações podem elevar o pH, a demanda biológica de oxigênio, a demanda química de oxigênio e os sólidos suspensos. O que leva, conseqüentemente, a alterações do ambiente e afeta a vida aquática (42).

3.1.1 Geração e tratamento de águas residuais têxteis

De acordo com a “Revisão Estatística do Comércio Mundial 2016” da Organização Mundial do Comércio (OMC), as indústrias têxteis apresentaram um valor de exportação de US\$ 291 bilhões em 2015, tornando-se uma importante parcela da economia (43). Este setor é responsável por cerca de 22% de toda a água consumida, e essa água muitas vezes retorna para o meio ambiente de forma drasticamente alterada (44). O setor têxtil é frequentemente referenciado como não amigável ao meio ambiente, pois é o segundo maior consumidor de água. Cerca de 90% de todos os produtos utilizados em seus processos são eliminados por meio do efluente após cumprirem seu papel, os quais além de serem altamente coloridos, muitas vezes apresentam descartes sem o seu devido tratamento (44).

O efluente têxtil é composto por águas residuais oriundas de uma vasta gama de processos, onde cada uma dessas etapas possui características distintas e o uso de diversos

produtos faz com que este efluente seja de difícil caracterização e tratamento. Estima-se que sejam despejados entre 21 e 377 L de efluente para cada kg de tecido produzido (45). Na **Figura 1** são apresentadas algumas das principais etapas de processos têxteis com fibras de algodão, além da necessidade de água no processo e descarte de efluentes.

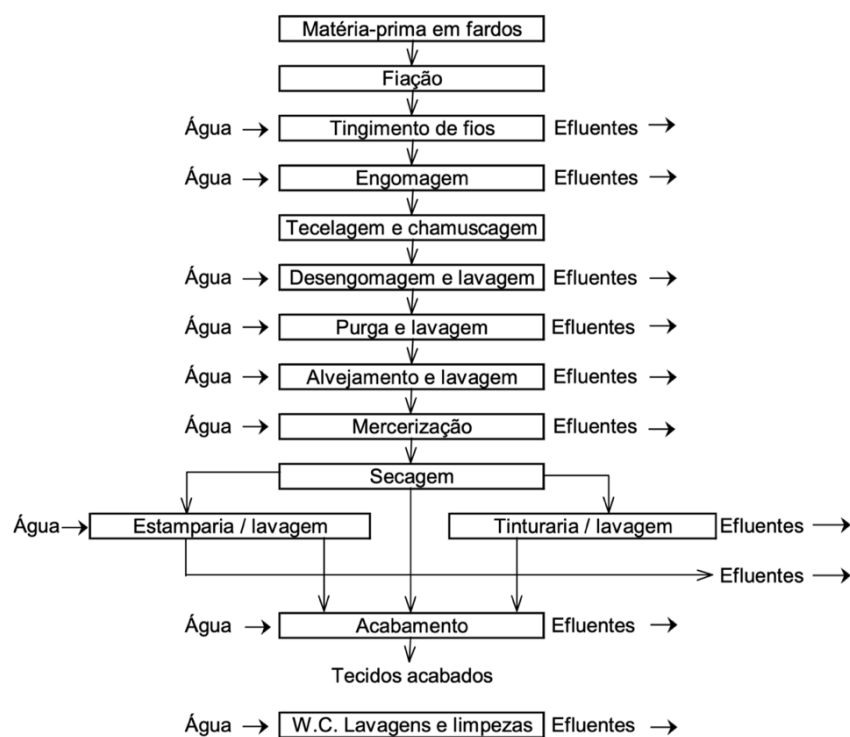


Figura 1 - Principais processos da indústria têxtil que necessitam de água e geram efluentes.

Fonte: Adaptado de (46).

Os corantes têxteis e os produtos químicos auxiliares são responsáveis pela alteração de algumas propriedades da água, tais como cor e teor de sólidos dissolvidos. Ainda, é possível afirmar que a carga poluidora do efluente têxtil tem como base a natureza orgânica e possui uma alta concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) (46).

3.1.2 Uso, descarte e efeitos dos corantes no meio ambiente

Durante o processo de tingimento têxtil, entre 10-15% dos corantes utilizados são liberados na água residual (47). Muitos desses corantes causam problemas ambientais e de saúde por se tratar de produtos químicos tóxicos sendo liberados no meio aquático sem algum tratamento. Tais agentes levam a uma alteração da cor de uma amostra de água, estando essa coloração associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), conforme pode ser observado na **Figura 2a**.



Figura 2 - Desastres ambientais causados por efluentes contendo corantes. **(a)** Coloração vermelha nas águas do rio Jian, na China em 2011 devido à contaminação por corantes (48). **(b)** mortandade de peixes no rio Reno em 1986 na Suíça (49).

Ainda, cerca de 40% dos corantes usados globalmente contêm cloro ligado a compostos orgânicos (a exemplo o corante amarelo reativo - $C_{28}H_{20}ClN_9O_{16}S_5$), que é um agente carcinogênico, além de metais pesados, não biodegradáveis, portanto, cumulativos nos órgãos primários de organismos vivos, levando a várias doenças e até mesmo mortandade de seres aquáticos, conforme pode ser visto na **Figura 2b** (47). Constituídos principalmente de

material em estado orgânico coloidal, esses compostos levam também a uma redução de DBO e DQO das águas, os quais são indispensáveis aos seres aquáticos (50).

Os corantes são moléculas altamente estáveis, resistindo especificamente ao desbotamento por exposição ao suor, luz, água, calor e agentes oxidantes (51). Ineficiências nos setores de tingimento geram enormes quantidades de agentes não biodegradáveis e tóxicos de corantes que acabam indo parar nos canais de água, o que constitui um impacto acumulativo, persistente, carcinogênico, mutagênico e prejudicial à sobrevivência de organismos aquáticos, fauna, flora e matrizes ambientais como a água e o solo (52). O malefício real, além das considerações estéticas é exacerbado quando agentes coloridos interferem na transmissão de luz (reflexão e absorção da luz solar), retardando atividades fotossintéticas, inibindo o crescimento de ecossistemas bióticos, afetando o processo simbiótico e prejudicando a qualidade dos cursos de água, além de impedir a propagação de algas, perturbando assim os processos biológicos dentro dos cursos de água (53).

3.1.3 Corantes de Tingimento Têxtil

De acordo com a classificação sugerida pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), os resíduos têxteis podem ser divididos em quatro categorias principais: dispersível, difícil de tratar, de alto volume e os resíduos tóxicos e perigosos (52). Águas residuais têxteis são geralmente uma mistura complexa de particulados, auxiliares de processamento, sais, surfactantes, ácidos e álcalis, que possuem ampla composição química, demanda química de oxigênio e biodegradabilidade, variando de compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos. Dentre os diferentes compostos auxiliares dos ecossistemas aquáticos, os corantes

(ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersos, mordentes e tinturas) são um grupo grande e significativo de produtos químicos industriais com mais de 700.000 toneladas de resíduos produzidos por ano mundialmente (54,55).

O tingimento têxtil exige grandes quantidades de corantes diluídos em água, o que leva à produção de grandes quantidades de águas residuais, altamente prejudiciais caso sejam lançadas sem tratamento no meio ambiente. As moléculas de corantes podem ser consideradas como sendo estruturadas a partir de três componentes principais, os grupos: cromógeno, cromóforo e auxocromo (56).

Um grupo cromógeno é um composto químico que pode ser colorido, sendo o responsável pela cor do corante. São constituintes de um grupo cromógeno os grupos: cromóforo e auxocromo. Quando uma molécula (ou grupo delas) que apresenta os referidos grupos é exposta à luz, a estrutura do grupo cromóforo oscila, luz é absorvida e a cor se torna visível. Existem várias classes químicas de grupos cromóforos, que incluem os grupos azo, antraquinona, trifenilmetano, índigo, enxofre, entre outros (56,57). O grupo auxocromo é a porção da molécula responsável pela ligação entre o corante e a fibra têxtil. Estes grupos incluem os grupos carboxila, sulfônico, hidroxila, amino, entre outros. Os corantes são ligados à fibra através de ligações covalentes e iônicas, interações de Van der Waals e impregnação de partículas de corantes coloidais na fibra (56).

Inúmeros são esses corantes, podendo ser divididos em distintas classes, de acordo com o tipo de fixação à fibra têxtil, sendo algumas dessas classes: ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, entre outros, os quais estão na **Tabela 1**, com algumas de suas características e aplicações.

Tabela 1 - Classes de corantes têxteis.

Classe do Corante	Características	Aplicações
Ácido	Solúvel em água, aniônico	Náilon, lã
Básico	Solúvel em água, catiônico	Acrílico, náilon, poliéster
Direto	Solúvel em água, aniônico	Algodão
Disperso	Pouco solúvel em água, coloidal	Poliéster, acetato, celulose
Reativo	Solúvel em água, aniônico	Algodão, seda, lã, náilon

Fonte: Adaptado de (56,57).

Os corantes ácidos receberam esse nome, devido à presença em suas moléculas de um ou mais grupos ácidos (56). Os corantes básicos conhecidos como corantes catiônicos têm carga positiva, geralmente resultante do cátion amônio (57). Corantes diretos são corantes hidrossolúveis, facilmente aplicados em fibras de celulose, e compõem o maior grupo de corantes (57). Os corantes dispersos geralmente contêm estruturas azo, antraquinona, grupos nitro e são substancialmente insolúveis em água (57). Corantes reativos diferem de outras classes de corantes em que suas moléculas contêm um ou mais grupos reativos capazes de formar uma ligação covalente com um grupo de fibra compatível (57). Segundo o relatório anual da “*International Textile Manufacturers Federation*” (ITMF) dentre todas as fibras o uso do algodão corresponde a mais de 50% considerando o consumo mundial (58). Para o tingimento de algodão os corantes mais utilizados são os reativos, o que torna essa categoria de corante a mais utilizada no segmento.

Devido à temperatura média de ebulição dos corantes ser geralmente maior que 300 °C, esses são compostos não voláteis em temperatura ambiente, o que viabiliza a utilização do processo de PV. Dentre as fibras mais consumidas pela indústria têxtil estão o

algodão, uma fibra natural, usualmente tingido por uso de corantes reativos (56,57,59,60). Por esse motivo, para o presente trabalho, foi utilizado um corante dessa classe. A classe de corante selecionada é de grande utilização pela indústria têxtil e, conseqüentemente, representa grande impacto ao meio ambiente. O corante preto reativo (RB) apresenta grupo diazo em sua estrutura molecular (61), e é usado para algodão, seda, lã, náilon. Sua estrutura química é apresentada na **Figura 3**.

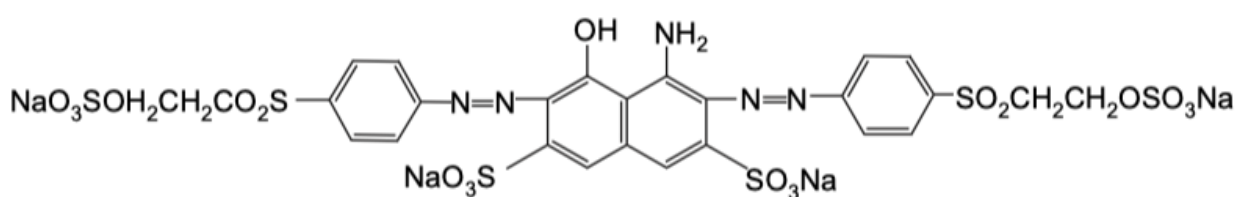


Figura 3 - Estrutura química do corante preto reativo (62).

Além disso, se as membranas apresentarem potencialidade de uso com o corante RB, esse fato abre a possibilidade de outros corantes serem testados utilizando o processo de PV, uma vez que algumas classes de corantes não apresentam eficiência com outros processos que utilizam membranas. Por exemplo, para a correção da ineficiência dos processos com a classe de corantes ácidos, ao invés de uma etapa de separação, é utilizada a hibridização de processos com o intuito de atingir a seletividade e fluxo (14). Portanto, a hipótese da aplicação da PV para outras classes de corantes poderá ser testada em trabalhos futuros.

3.2 Técnicas de remoção de cor dos efluentes da indústria têxtil

As técnicas utilizadas na remoção de cor de águas residuais têxtil incluem processos de tratamento físicos, químicos, biológicos e híbridos. Nos processos biológicos ocorre somente a remoção da matéria dissolvida na água residual têxtil, e a eficiência depende da proporção da carga orgânica/corante e a carga de microrganismos, sua temperatura e a concentração de oxigênio do sistema. Um amplo número de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas são capazes de degradar uma grande variedade de corantes presentes na água residual têxtil (11–13).

Já referente aos processos químicos, se destacam os métodos de oxidação. Um exemplo é a ozonização, que, em altos valores de pH forma radicais fortes, devido ao alto potencial de oxidação, capazes de quebrar as ligações duplas conjugadas dos grupos cromóforos dos corantes (10). A grande desvantagem desse método é a possível formação de subprodutos tóxicos (63). Outro exemplo é a combinação de luz ultravioleta usada para estimular a formação de radicais devido a decomposição do peróxido de hidrogênio, assim uma oxidação química é promovida pelos radicais no efluente e não ocorre a geração de lama de rejeito (64). Porém, o processo tem alto custo energético.

Dentre os métodos físicos utilizados na indústria têxtil está a floculação, seguido de coagulação, utilizado na descoloração do efluente contendo corantes dispersos. Porém, esse método tem baixa eficiência para corantes reativos, devido à alta solubilidade, e gera uma grande quantidade de lama residual. Por isso, vem sendo combinado a outros processos para

atingir os padrões exigidos (8,9). Outro método físico é a adsorção, o qual produz excelentes resultados relacionados à remoção de cor. No entanto, seu uso é limitado, devido principalmente ao alto custo do adsorvente (65). Há também a separação por membranas, que é conhecida como um processo que envolve a separação de componentes de uma suspensão/solução através de membranas semipermeáveis especiais, permitindo assim, a concentração, o fracionamento, a recuperação de compostos e a purificação, como por exemplo da água, a qual pode ser reutilizada em outras partes do processo. Além disso, na indústria têxtil, processos utilizando membranas apresentam potencial para a reciclagem de corantes reativos hidrolisados e auxiliares usados durante o tingimento, que simultaneamente diminuem a demanda biológica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e a cor da água residual têxtil (66).

Tecnologias de separação por membrana incluem diversas técnicas; porém, das que estão em uso na indústria têxtil podem-se destacar a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa ou a hibridização de duas ou mais dessas técnicas (67). A pervaporação é outra técnica que envolve membranas e é tipicamente utilizada para a separação de misturas difíceis de serem separadas. No entanto, há poucos relatos de utilização para recuperação de águas residuais têxteis. Recentemente, um estudo feito com membranas de poliamida em um processo de pervaporação resultou na rejeição completa de corantes de diferentes classes (19).

3.3 Processo de Pervaporação

Originalmente, o termo pervaporação é uma combinação das palavras "permeação" e "evaporação", relatado pela primeira vez na literatura em 1917 (68). A razão desse nome está no modo de operação, uma vez que os componentes presentes em um fluxo de líquido em contato com uma membrana densa permeiam seletivamente através da mesma para o lado do permeado, onde são coletados na fase de vapor. Assim, a permeação e evaporação estão ocorrendo em algum lugar dentro da membrana (69). A pervaporação é uma técnica orientada para a separação de misturas líquidas que se caracterizam por uma razoável volatilidade. No processo de PV a força motriz é representada por um gradiente na pressão parcial do vapor da alimentação (através de uma membrana densa) para o lado do permeado, que está sob vácuo para permitir uma baixa pressão parcial. Pode ser realizado vácuo no lado do permeado, ou também aquecimento da alimentação ou ainda aplicado um gás de varredura, como pode ser visto na **Figura 4**, o que origina sua divisão em pervaporação a vácuo, termopervaporação e pervaporação por gás de arraste.

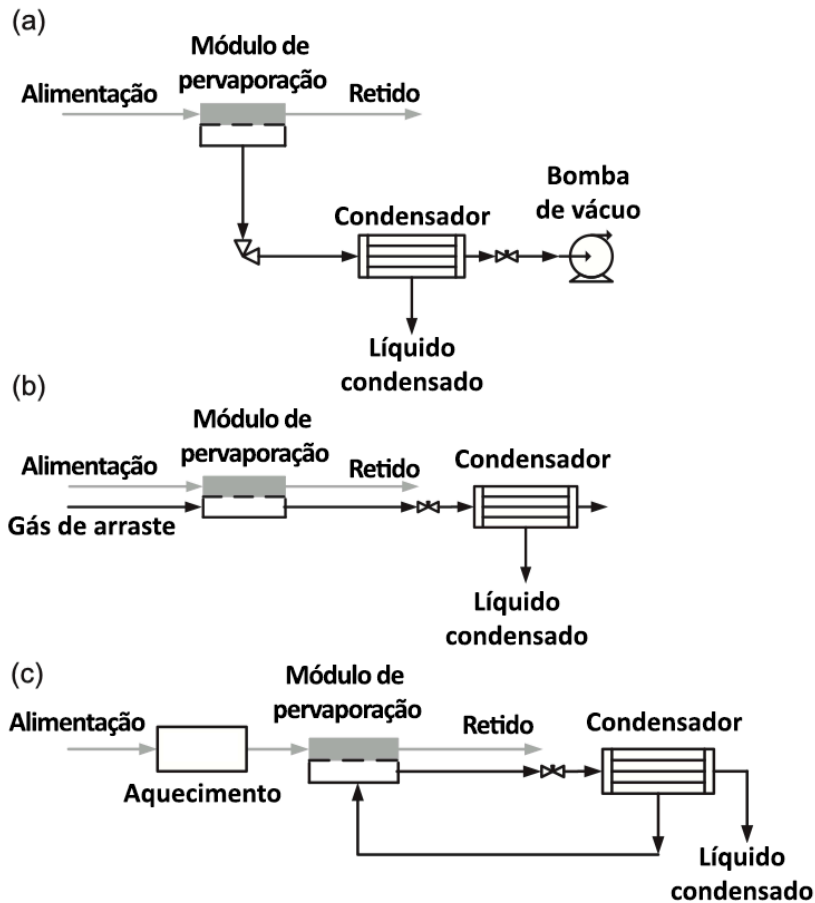


Figura 4 - Módulos de pervaporação de **(a)** vácuo; **(b)** por gás de varredura e; **(c)** termopervaporação. Fonte: Adaptado de (70).

No processo de pervaporação a vácuo, a corrente de alimentação é uma mistura líquida e o permeado é recuperado como um vapor, devido às condições de vácuo **Figura 4(a)**. No processo de pervaporação com gás de varredura **Figura 4(b)**, a corrente de alimentação também é uma mistura líquida e o permeado é recuperado como um vapor devido às condições do gás de varredura aplicadas (meio de baixa densidade). Para ambos os processos, tais condições operacionais à jusante garantem uma remoção eficiente de compostos da superfície a jusante da membrana, mantendo as pressões parciais das espécies permeantes próximas de zero. Ainda, existe uma outra forma do processo, a termopervaporação, com a finalidade de aumentar a força motriz para o transporte, onde a corrente de alimentação pode

ser pré-aquecida garantindo uma pressão parcial mais alta dos constituintes da alimentação conforme visto na **Figura 4(c)**. Para os três casos mencionados, os compostos permeados são geralmente recuperados por condensação, conforme também representado na **Figura 4**.

A pervaporação é vista como uma alternativa econômica a diversos processos clássicos de separação, como extração líquido-líquido, destilação (azeotrópica, extrativa, fracionada) e para purificar misturas cuja separação é difícil ou onerosa pelos métodos clássicos (71). Como exemplos de uso da PV pode se citar a concentração / separação de compostos orgânicos (72,73), a dessalinização (74), a separação de metais pesados e também corantes (75), dentre outras aplicações possíveis. Apesar da PV ser um processo de separação de componentes de misturas aquosas tradicional em diversos segmentos, o processo inverso, retirar a água da solução, ainda não foi explorado. Isso transforma a aplicação da PV proposta neste trabalho em uma nova possibilidade de tratamento utilizando membranas para efluentes têxteis. Os tratamentos com membranas atualmente utilizados apresentam problemas de obstrução de poros (14,76) por operarem com pressão, principalmente em casos de soluções com sólidos presentes (característica dos efluentes têxteis).

A pervaporação pode ser classificada como orgânica/orgânica, organofílica e hidrofílica. Como exemplos de separação de misturas orgânica / orgânica, é possível citar a recuperação de compostos aromáticos como o tolueno do vapor de nafta além do fracionamento de misturas de álcoois / alcanos e de álcoois / éter, questões estas críticas em refinarias. Já a pervaporação organofílica pode ser útil quando for necessária a remoção de vestígios de compostos orgânicos em soluções aquosas como a recuperação de aroma de

extratos de plantas e a remoção parcial do álcool de bebidas alcoólicas. Por último, a pervaporação hidrofílica pode ser empregada em processos industriais como a produção de solventes orgânicos (álcoois, ácido acético, acetona, etc.) onde se faz necessária a desidratação desses solventes. Neste caso, a água é um produto secundário, com fortes interações com os mesmos e ainda com a formação de azeótropos, o que dificulta sua remoção por meio de técnicas mais comuns como a destilação.

3.3.1 Processos de Pervaporação na Indústria Têxtil

Uma revisão do processo de pervaporação aplicado à indústria têxtil foi realizada utilizando a base de dados *Scopus* com as palavras-chaves “*pervaporation*” e “*textile*” no dia 23 de outubro de 2020. Ao todo, 17 documentos foram encontrados. Entretanto, dos mesmos apenas 13 são artigos científicos publicados em periódicos indexados. Refinando individualmente a busca com termos como “*polysulfone*”, “*polyurethane*” e “*wastewater*”, apenas 3 das publicações relatam a utilização de membranas para aplicações na indústria têxtil (19,77,78), apenas 1 menciona a utilização da polisulfona na confecção das membranas (79), enquanto nenhuma delas menciona o uso do poliuretano.

Em uma das publicações, os pesquisadores utilizaram o processo de pervaporação com o objetivo de remover diferentes classes de corantes (reativo e disperso) de águas residuais de tingimento de tecidos utilizando membranas de poliamida, apresentando rejeição completa (19). As outras 2 publicações apenas relatam o potencial do processo da pervaporação para o tratamento de efluentes têxteis (77,78).

A partir da pesquisa realizada é possível concluir que a aplicação da pervaporação em processos têxteis foi pouco explorada até o momento. No entanto, os resultados apresentados pelos trabalhos validam a potencialidade da técnica para esse segmento.

3.3.2 Módulo de membrana para Pervaporação

A possibilidade de operar com membranas de grande área de superfície é uma das maiores demandas em escala industrial. Para atender a esse requisito, a membrana precisa ser adequadamente instalada em um dispositivo que pode ter configurações diferentes. Os principais aspectos dos módulos de membrana que devem ser levados em consideração são o tipo de material de membrana utilizado, sua densidade de empacotamento, o maior consumo de energia e a possibilidade de se ter fácil acesso para limpeza e substituição da membrana. No processo de PV, muitas vezes solventes orgânicos e altas temperaturas são aplicados. Por este motivo, também a escolha dos materiais adequados na confecção de um módulo representa um aspecto crítico (70). Os módulos de membrana podem ser diferenciados em três tipos principais: tubular, espiral e em placas, conforme detalhado a seguir.

Os módulos tubulares consistem em configurações de membrana capilar e de fibra oca. A principal diferença entre estas consiste na dimensão das fibras aplicadas. Em uma configuração de fibra oca, um feixe de centenas ou milhares de fibras é encapsulado dentro de um vaso de pressão. A alimentação flui radialmente ou paralelamente às fibras e o permeado é coletado na extremidade aberta da fibra (70).

Em uma configuração em espiral, as membranas, juntamente com um espaçador de alimentação e um espaçador poroso, são coladas em três lados e são enroladas em torno de um tubo coletor central ao qual está conectado o quarto lado. A alimentação entra no espaçador do fluxo de alimentação em uma extremidade do rolo e passa pela membrana. O permeado é então coletado através do suporte poroso e direcionado para o tubo coletor no centro do rolo (70).

Módulos de placa foram um dos primeiros módulos desenvolvidos para aplicação no processo de PV. Com este tipo de configuração, uma densidade de empacotamento variando de 100 a 400 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ pode ser alcançada e pode operar em condições adversas, graças à possibilidade de usar juntas resistentes a produtos químicos (80). Membranas planas podem ser utilizadas nesta configuração, fixadas por separadores e espaçadores de fluxo de alimentação e suportes porosos. A alimentação, em contato com a superfície da membrana, passa por ela e o produto (permeado) é coletado por meio de um coletor central. Em PV, o módulo de placas é a configuração de membrana dominante. Este tipo de configuração, de fato, garante uma baixa resistência ao transporte no permeado, facilitando a evaporação das moléculas do permeado para o lado a jusante da membrana (81). A configuração utilizada neste trabalho segue as características de módulo plano, porém adaptado para a escala laboratorial, com a utilização de apenas uma membrana.

3.4 Membranas

Nesta sessão será abordada a classificação de membranas. Também será discutido sobre os materiais utilizados na confecção de membranas comumente utilizadas nos

processos de pervaporação. Por fim, será apresentada a forma de obtenção das membranas de blenda PSf/PU, conforme relatadas em literatura.

3.4.1 Classificação de Membranas

Embora seja difícil encontrar uma definição exata do que é uma membrana, uma definição geral poderia ser: uma barreira seletiva entre duas fases, sendo o termo "seletivo" inerente a um processo de membrana ou membrana. Deve-se notar que esta é uma definição macroscópica, enquanto a separação deve ser considerada no nível microscópico. A definição não diz nada sobre a estrutura da membrana nem a função da membrana.

Por esse motivo, diversos tipos de membranas podem ser utilizados, dependendo da aplicação desejada. As membranas podem apresentar diferentes morfologias e porosidades em função das aplicações a que se destinam. Podem ser classificadas de diferentes formas, conforme a **Tabela 2**.

Tabela 2 - Formas de classificação de diferentes membranas.

Classificação	Subgrupo	Descrição
Natureza	Biológicas	Membranas vivas e não vivas;
	Sintéticas	Membranas orgânicas (poliméricas) e membranas inorgânicas (cerâmicas, metálicas).
Morfologia	Homogêneas	Constituídas por um único material;
	Compostas ou heterogêneas	Constituídas por mais de um material;
	Simétricas ou isotrópicas	Apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;
	Assimétricas ou anisotrópicas	Apresentam gradiente de porosidade e diâmetro dos poros na direção perpendicular à sua superfície.
Porosidade	Densas ou não-porosas	Não há poros;
	Porosas	

Fonte: Adaptado de (82)

Ainda, uma representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de várias membranas sintéticas é apresentada na **Figura 5**.

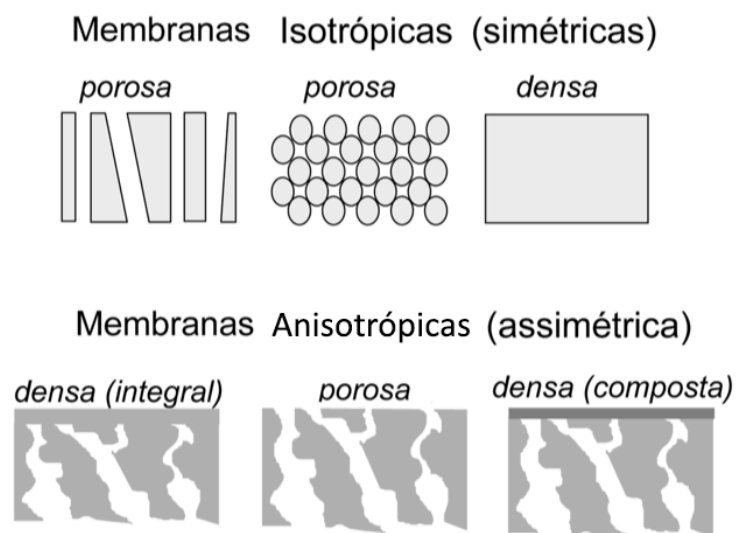


Figura 5 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de várias membranas sintéticas. Fonte: Adaptado de (83).

Para definição da membrana ideal para determinado processo é importante conhecer as características da mesma, considerando sua superfície, sua morfologia e também a sua porosidade, para assim garantir um bom funcionamento do processo. No processo de pervaporação, uma membrana densa é fundamental para fornecer uma diferença de potencial químico entre os lados da alimentação / rejeito e do permeado, com base na taxa de dissolução de um componente na membrana e sua difusividade através da mesma, que é seletivamente transportado e, em seguida, vaporizado devido à pressão parcial mais baixa no lado do permeado (84). Nesse processo, são usualmente aplicados dois tipos de membranas densas: as isotrópicas ou simétricas e as anisotrópicas ou assimétricas. Porém, em escala industrial são preferencialmente utilizadas membranas assimétricas ou compostas (80) como ilustradas na **Figura 6**. Por sua vez, as membranas assimétricas são constituídas de uma camada densa em uma estrutura porosa de um mesmo material, geralmente confeccionadas pela técnica de inversão de fase (detalhada no **item 3.4.3**).

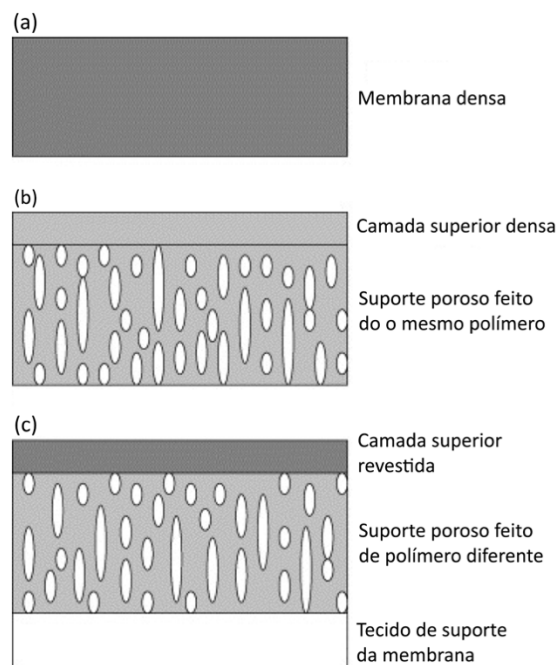


Figura 6 - Representação esquemática de três diferentes tipos de morfologia de membranas.
 Fonte: Adaptado de (80)

A composição da solução a ser tratada também exige propriedades peculiares das membranas. Na pervaporação orgânica/orgânica (detalhado no **item 3.2**), as características irão depender do tipo de composto orgânico da solução. Um exemplo são misturas polares/apolares onde as espécies polares são separadas por membranas confeccionadas por polímeros polares (85). Enquanto que, para pervaporação hidrofílica, a membrana deve ter afinidade com a molécula da água. Devido a essa característica, o grau de inchamento é uma propriedade a ser avaliada, pois pode afetar a seletividade e a estabilidade da mesma. Ao contrário, na pervaporação organofílica, a membrana deve apresentar características hidrofóbicas e permitir a passagem de fluxo de permeado orgânico através da membrana (70).

3.4.2 Materiais Utilizados na Confeção de Membranas

As membranas podem ser feitas de um grande número de materiais diferentes. Conforme anteriormente apresentado na **Tabela 2**, uma primeira classificação em dois grupos pode ser realizada: membranas biológicas e sintéticas. As membranas biológicas são essenciais para a vida na terra. Toda célula viva é cercada por uma membrana biológica, mas as membranas sintéticas diferem disso, são confeccionadas e suas características dependem da aplicação, como por exemplo, ter boa estabilidade térmica em temperaturas extremas e alta resistência a produtos químicos, como ácidos e bases (86).

As membranas sintéticas podem ainda ser divididas em membranas inorgânicas e orgânicas (poliméricas), sendo as orgânicas uma das mais importantes classes de materiais para confecção de membranas, isto é, polímeros ou macromoléculas (82). A definição de um dado polímero como material de membrana não é arbitrária, mas baseada em propriedades muito específicas, originadas de fatores estruturais.

Um dos polímeros mais utilizados no processo de pervaporação hidrofílica é o álcool polivinílico (PVA). Esse polímero possui forte hidrofiliidade devido a presença do grupo –OH. Porém, a estabilidade da membrana produzida por este material é comprometida devido ao alto grau de inchamento (87). Outro polímero que pode originar membranas com características hidrofílicas é o etil-celulose ¹, porém, devido à baixa seletividade e fluxo, são utilizados em combinação com outros polímeros (24,88). Biopolímeros também podem ser

¹ 2-[[4,5-dietoxi-1-2-(etoximetil)-6-metoxioxan-3-il]oxi]-6-(hidroximetil)-5-metoxioxano-3,4-diol

utilizados na confecção de membranas hidrofílicas como exemplo a quitosana e o alginato de sódio. No entanto, membranas confeccionadas com esses materiais são suscetíveis ao inchamento por água ou moléculas orgânicas polares. Ligações cruzadas e blendas poliméricas utilizando esses materiais são frequentemente testadas para tentar resolver esse problema (89). A polisulfona (PSf) é outro material que vem sendo estudado para o processo de pervaporação devido a sua estabilidade térmica em altas temperaturas. Porém, esse polímero tem características hidrofóbicas. Assim, blendas de PSf e outros polímeros ou a mistura de outros materiais, bem como tratamento superficiais, têm sido testados para atribuir características hidrofílicas as membranas confeccionadas (90,91).

De acordo com os resultados publicados pelos autores (30), a blenda de PSf/PU possui características promissoras na confecção de membranas. As estruturas químicas dos polímeros da referida blenda estão representadas na **Figura 7**.

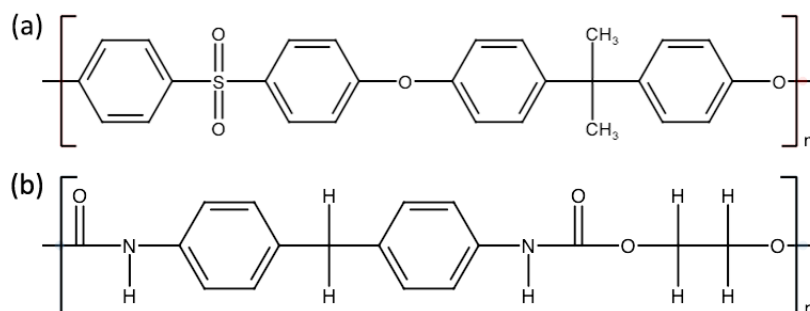


Figura 7 - Estrutura química **(a)** Polisulfona (92); **(b)** Poliuretano (93).

Preparadas pelo método de inversão de fase, as membranas de PSf possuem boa resistência mecânica, alta resistência ao calor e elevada estabilidade química, o que as tornam

aptas a serem utilizadas em processos de ultrafiltração e também como suporte para membranas compósitas para nanofiltração e osmose inversa (30,32). Porém, há relatos de problemas de entupimento em membranas confeccionadas com esse polímero (94). Já as membranas de PU são utilizadas em muitas aplicações industriais por apresentarem boas propriedades mecânicas e de barreira assim como resistência química, podendo ser aplicadas em diversos tipos de processos de destilação por membrana (30). Devido à sua extensa ligação intermolecular de hidrogênio entre os segmentos cristalinos duros e os segmentos amorfos macios, o PU (tipo éter) é resistente a condições de pH e temperatura, o que o torna um candidato atraente para preparação de membranas para aplicações industriais (31). No entanto, as membranas de PU não são porosas. Portanto, para contornar as desvantagens das membranas preparadas a partir de homopolímeros e tentar obter propriedades desejáveis foram utilizadas com sucesso a mistura de PU e PSf (30,31).

3.4.3 Síntese de Membranas

Várias técnicas distintas são utilizadas para a preparação de membranas sintéticas. Algumas delas podem ser usadas para preparar tanto membranas poliméricas quanto inorgânicas. Para preparação de membranas poliméricas as técnicas mais utilizadas são: inversão de fases, estiramento, gravação (Track-Etching), processo sol-gel, deposição de vapor e revestimento de solução (82,83).

Segundo publicações, a inversão de fases é um importante processo para preparação de membranas poliméricas simétricas e assimétricas (30,95). Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana, e uma fase líquida, pobre em polímero, a qual forma a estrutura

porosa (92,96). Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, enquanto o solvente se difundirá no banho. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho (97). A transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia das membranas e para a compreensão dos fenômenos envolvidos na síntese das mesmas (98).

Ainda, para membranas poliméricas podem ser usadas técnicas que auxiliam a polimerização com intuito de alcançar características específicas. Os polímeros são normalmente classificados pela primeira etapa do processo de polimerização, a iniciação. Se a energia que o iniciador absorve for calor, ela é conhecida como polimerização térmica. No entanto, se a energia absorvida pelo iniciador para produzir o centro ativo for um comprimento de onda de luz, este tipo de polimerização é chamado de fotopolimerização (99). A mesma tem vantagens sobre as polimerizações mais tradicionais devido ao baixo custo associado a este processo. A fotopolimerização é muitas vezes usada como técnica complementar na confecção de membranas visando aumentar a densidade de ligações randômicas ou cruzadas (100,101). Porém, um dos maiores problemas das reações de fotopolimerização é a inibição da polimerização por oxigênio. Esse elemento reagirá com qualquer centro ativo de radical livre, interrompendo a polimerização até que todo o oxigênio seja consumido. Essa reação cria subprodutos de peróxido e hidroperóxido, os quais são prejudiciais ao sistema. A inibição do oxigênio leva a vários problemas, incluindo: polimerização incompleta, taxas de reação lentas e superfícies pegajosas (99).

Visando a modificação da interação entre os polímeros, membranas preparadas com a adição de um agente fotoiniciador 1,2-difenil-2,2-dimetoxietanona, de nome comercial Irgacure 651 (102), podem ser irradiadas com lâmpada ultravioleta (30). É esperado que a interação PSf/PU/Irgacure aconteça como uma reação de fotoenxerto (34), com a possível geração de radicais livres do fotoiniciador, sensível a luz UV, formando um sistema randômico de ligações entre os polímeros (30). No experimento relatado, as membranas com e sem adição de fotoiniciador foram caracterizadas através dos testes de resistência química, capacidade de adsorção de água, determinação de densidade, porosidade, morfologia e fluxo permeado de água. A membrana fotoiniciada apresentou poros com paredes bem definidas e maior estabilidade nos testes de resistência química e fluxo permeado. Ambas as membranas apresentaram valores aproximados na adsorção de água e porosidade.

Embora as membranas aqui citadas tenham tido algumas de suas propriedades caracterizadas, tais como resistência química, capacidade de adsorção de água, densidade, porosidade, morfologia e estabilidade ao fluxo de permeado (30), as mesmas não foram testadas em situações de tratamento de efluentes residuais industriais. Por esse motivo foram definidas para verificar sua eficiência e funcionamento em situações reais, visando o bem-estar ambiental e o reaproveitamento energético. Assim, podem ser evitados outros gastos com tratamentos de efluentes, devido a facilidade de incorporação de um sistema de pervaporação em diversas etapas de processos industriais que gerem algum tipo de efluente.

4. Métodos e Técnicas

Este capítulo consiste das metodologias e técnicas aplicadas. Serão abordados os processos de obtenção e técnicas de modificação das membranas poliméricas, bem como as técnicas de caracterização empregadas. As caracterizações das membranas confeccionadas inicialmente tiveram como objetivo a classificação das mesmas para a definição do processo de separação a ser empregado. Também foram utilizadas para entender as mudanças de fluxo de permeado e seletividade. Além disso, será também detalhado o processo selecionado a partir da classificação das membranas para a recuperação de águas com efluentes têxteis simulados e os parâmetros de avaliação desse processo.

4.1 – Preparação das Membranas Poliméricas

Para a confecção da membrana foram utilizados em forma de pellets a polisulfona (PSf) de marca Sigma-Aldrich com massa molar de $35.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o poliuretano (PU) de marca W.R. Grace & Co. com massa molar de $33.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O processo de confecção e as proporções utilizados foram definidos pelo o grupo de pesquisa em trabalhos anteriores (30,34). Desta forma, os polímeros foram utilizados em proporções de 13% e 7% respectivamente, dissolvidos em 100 mL de clorofórmio (CHCl_3) de marca FMaia e pureza 99,8%, sob agitação magnética durante 30 min à temperatura ambiente. Esse processo pode ser visto na **Figura 8a**. Em seguida foi realizado um banho de coagulação em água deionizada servindo como não solvente.

As membranas foram obtidas a partir do espalhamento da solução com ajuda de uma faca de espalhamento, apoiada sobre uma placa de vidro (**Figura 8b**). Em seguida, as membranas seguiram para evaporação do solvente por 120 min à temperatura ambiente.

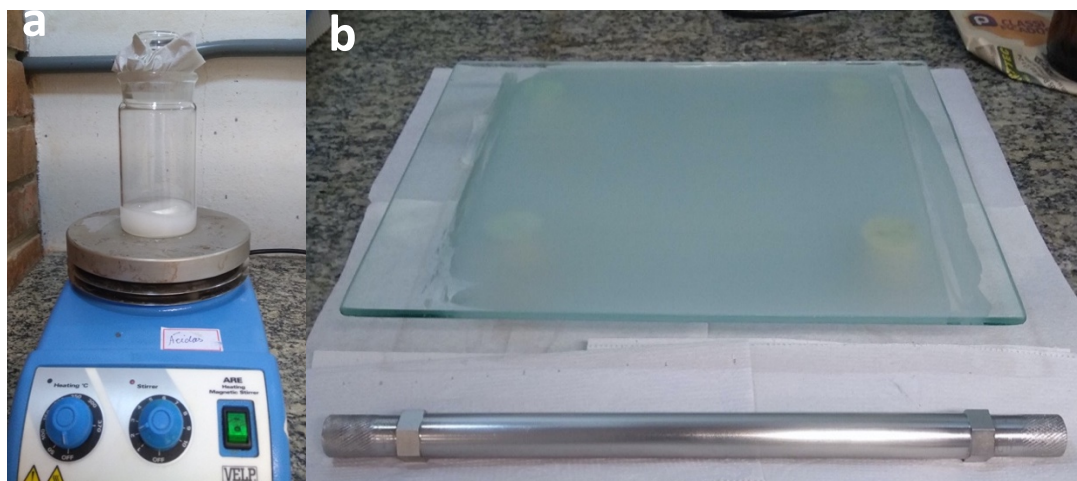


Figura 8 - (a) Blenda PSf/PU (proporções de 13% e 7%, respectivamente) foi solubilizada em clorofórmio. **(b)** espalhamento da solução com ajuda de uma faca de espalhamento, apoiada sobre uma placa de vidro. Fonte: o autor.

Na preparação de algumas membranas também foi adicionado à blenda polimérica o material fotoiniciador Irgacure 651 de marca Ciba (102) com concentração de 8% em relação a massa dos polímeros, na forma de um pó cristalino, de ponto de fusão entre 64 e 67 °C, com a finalidade de aumentar a interação entre os polímeros. Em seguida, parte das membranas com a adição do fotoiniciador foram irradiadas por 120 min em luz ultravioleta (UV) com lâmpada HPL-N 125 Phillips (103) conforme exibem as imagens da **Figura 9**. A concentração e o tempo de irradiação foi definido a partir de trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa (30,34).

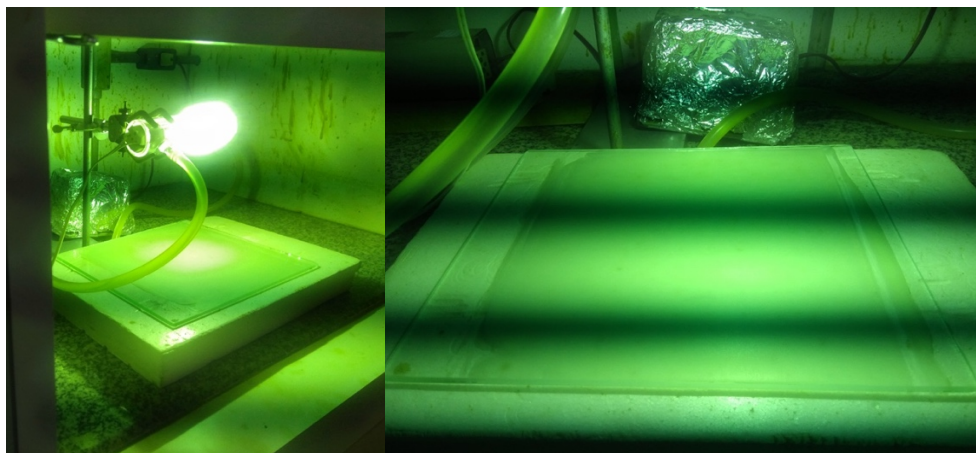


Figura 9 - Irradiação das membranas contendo o fotoiniciador Irgacure com luz ultravioleta em lâmpada HPL-N 125 Phillips. Fonte: o autor.

Um tratamento térmico foi realizado por 120 min em estufa a 60 °C para todas as membranas, exceto para a amostra de referência. O tratamento térmico foi realizado em função da literatura citar que o mesmo pode melhorar a organização estrutural do sistema de membranas assimétricas (82).

Ao término do processo de preparação de cada uma das membranas, as mesmas foram imersas em um banho de não solvente (água) por 90 min, promovendo o processo de inversão de fase. Todo o processo de confecção das membranas foi realizado no Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM) da UCS. Na **Tabela 3** são listadas as membranas confeccionadas, relacionando-as com o percentual dos componentes e o tempo dos seus respectivos tratamentos.

Tabela 3 - Nomenclatura, composição, tratamento e tempo de preparo das membranas.

Membrana	PSf (%)	PU (%)	I (%)	E. S. (min)	U. V. (min)	T. T. (min)
M0	13	7	0	120	0	0
M1	13	7	0	120	0	120
M2	13	7	8	120	0	120
M3	13	7	8	120	120	120

Legenda: PSf – Polisulfona; PU – Poliuretano; I – Irgacure; E. S. – Evaporação do solvente; U. V. – Fotoiniciação; T. T. – Tratamento Térmico

Fonte: O autor

4.2 Caracterização das Membranas Confeccionadas

Foram realizadas as caracterizações das membranas confeccionadas avaliando suas propriedades físicas, superficiais, morfológicas, físico-químicas e térmicas. Todas as técnicas e métodos utilizados serão detalhados nos itens a seguir.

4.2.1 Propriedades Físicas

Todas as técnicas aplicadas na determinação das propriedades físicas descritas nesse item foram realizadas no LAMEM da UCS. A massa específica de todas as membranas foi determinada pela técnica de gravimetria. Para isso, amostras de membranas medindo 2,0 × 2,0 cm foram secas em estufa e pesadas até atingirem massa constante. Então, as amostras foram imersas em etanol por 24 h e essas membranas úmidas também foram pesadas. Os cálculos de massa específica foram realizados de acordo com o procedimento apresentado na ASTM D 792-13 (104). Desta forma, três análises de cada membrana foram realizadas e os resultados foram calculados como valor médio ± desvio padrão a partir da **Equação 1**:

$$\rho_m = \frac{M_d \times \rho_e}{M_d - M_w} \quad \text{Equação 1}$$

onde, M_w e M_d são as massas (em kg) das membranas úmidas e secas, respectivamente; ρ_e e ρ_m são as massas específicas (em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) do etanol e da membrana, respectivamente.

A porosidade de todas as membranas também foi determinada pela técnica de gravimetria. Para isso, amostras de membranas medindo $2,0 \times 2,0$ cm foram secas em estufa e pesadas até atingirem massa constante. Então, as amostras foram imersas em octanol por 24 h e essas membranas úmidas também foram pesadas. Os cálculos de porosidade foram realizados de acordo com o procedimento apresentado na literatura (105). Assim, o percentual de porosidade (ε) para cada membrana foi determinado a partir da **Equação 2**:

$$\varepsilon = \frac{[M_w - M_d/\rho_o]}{[M_w - M_d/\rho_o] + M_d/\rho_m} \quad \text{Equação 2}$$

onde, M_w e M_d são as massas (em kg) das membranas úmidas e secas, respectivamente; ρ_o e ρ_m são as massas específicas (em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de octanol e polímero, respectivamente.

A condutividade térmica das membranas foi calculada usando os dados de porosidade das amostras pelo o modelo de isostrain, o qual é o mais comumente usado para polímeros (106). Para realização dos cálculos foi utilizada a **Equação 3**.

$$k_m = (1 - \varepsilon)k_p + \varepsilon k_a \quad \text{Equação 3}$$

onde k_m , k_p e k_a são respectivamente as condutividades térmicas da membrana, do polímero e da água a 20 °C, e ε a porosidade. O valor de k_p foi determinado a partir da proporção dos polímeros da blenda.

Já a espessura das membranas foi medida utilizando um micrômetro digital (MDC-25P, Mitutoyo). Foi definido uma amostragem de quinze medições, as quais foram realizadas aleatoriamente e os resultados apresentados como valor médio $\pm$ desvio padrão.

4.2.2 Propriedades Superficiais

A afinidade das soluções de efluente simuladas com as superfícies das membranas foi determinada pela técnica da gota Sessil, no LAMEM da UCS. A imagem da gota depositada na superfície das membranas foi capturada por uma câmera digital (**Figura 10a**) e analisada por um *software* (Surftens), que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato (**Figura 10b**). As análises foram realizadas em triplicata, à temperatura de 23 °C e umidade relativa de 40 % (107).

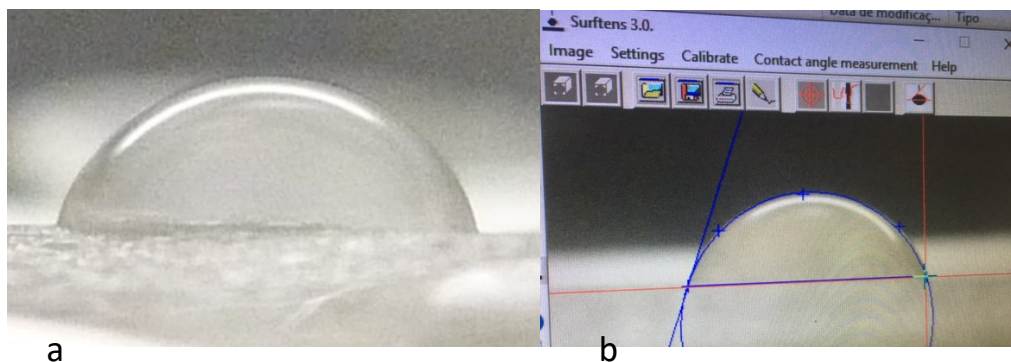


Figura 10 – (a) Determinação do ângulo de contato das membranas pela técnica da gota séssil e; **(b)** software Surftens. Fonte: o autor.

Para determinar o grau de inchamento quando em contato com água deionizada (DW) e também com as soluções de corante e salina utilizadas no processo PV, amostras de todas as membranas medindo $2,0 \times 2,0$ cm foram imersas em solução a 45°C (a mesma temperatura dos experimentos de PV) por 60 min. A diferença representa o peso da amostra úmida. O grau de inchamento, UD (%), das membranas foi determinado usando a **Equação 4**:

$$UD = \left(\frac{M_w - M_d}{M_d} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde, M_w e M_d são as massas (em kg) das membranas úmida e seca, respectivamente. Três medições foram realizadas e o desvio padrão foi determinado. As análises foram realizadas no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) da UFSC, Campus Blumenau.

4.2.3 Propriedades Morfológicas e Físico-químicas

Para avaliar a morfologia e confirmar os resultados obtidos por gravimetria, foram realizadas micrografias da superfície e seção transversal de todas as membranas pré e pós-

processo PV. Para essas análises, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (Mira3 Tescan SEM-FEG) com 12 keV. As amostras foram preparadas previamente com a deposição de uma fina camada de ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 50 s sobre as superfícies analisadas. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

A determinação da tortuosidade de todas as membranas foi estimada utilizando a correlação com suas porosidades (108). Deste modo, o valor da tortuosidade para cada membrana foi calculado inserindo os valores de porosidade na **Equação 5**:

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{Equação 5}$$

onde χ é a tortuosidade da membrana, e ε a sua porosidade.

A composição química superficial foi mapeada pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), acoplado ao SEM-FEG. A técnica de EDS foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar da superfície por meio de um detector com desvio de silício (Oxford Instruments, X-Max 50, Abingdon, UK) acoplado ao microscópio SEM-FEG, com tensão de aceleração de 20 kV, distância de trabalho (WD) de 15 mm e resolução de 1 eV.

Para obter informações mais específicas sobre os grupos funcionais presentes nas membranas e também os materiais adsorvidos às mesmas durante o processo de PV, análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Tensor 27, Bruker)

foram realizadas na configuração de reflexão total atenuada (ATR), com janela de diamante e ângulo de 45 °. A reação de fotoenxerto também foi analisada por meio dessa técnica. As análises nas membranas pré e pós-processo de PV foram realizadas com 32 varreduras no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4,0 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS.

4.2.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas das membranas foram investigadas usando as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de termogravimetria (TGA). As análises foram realizadas nas membranas pré e pós-processo de PV e foram conduzidas no LPOL da UCS. As análises de DSC foram realizadas com 5 ± 1 mg de cada amostra em equipamento Shimadzu DSC-60 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já as análises de TGA foram realizadas com 10 ± 1 mg de cada amostra em equipamento Shimadzu TGA-50 sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Processo de Pervaporação

O sistema de pervaporação (PV) utilizado para os testes com águas residuais simuladas encontra-se no LABMAM da UFSC, Campus Blumenau. O equipamento é composto por um módulo de permeação de folha plana, um reservatório de alimentação e outro de permeado. Um esquema do equipamento pode ser visualizado na **Figura 11**.

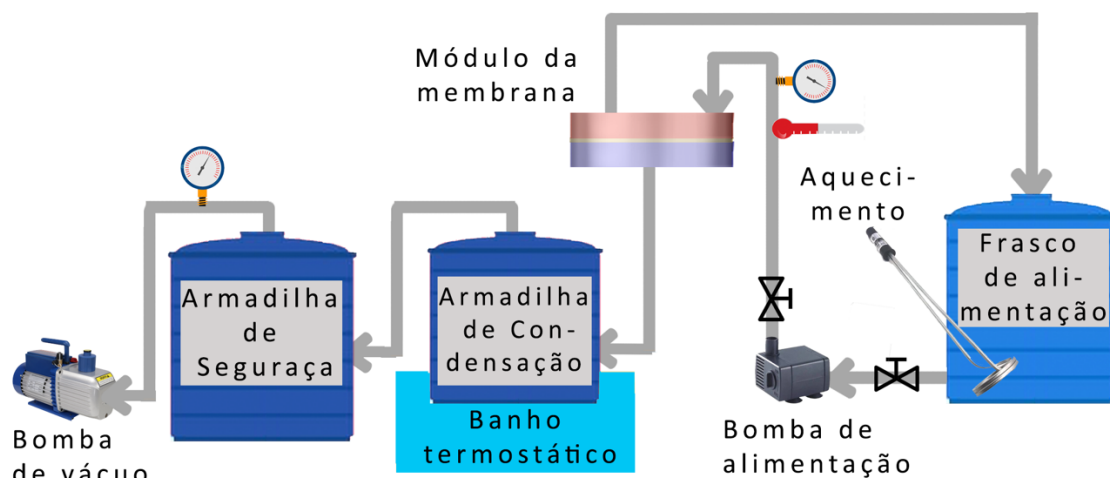


Figura 11 - Esquema do sistema de pervaporação (PV) do LABMAM (UFSC).

Fonte: o autor.

Do lado da alimentação a solução de efluente têxtil simulada foi mantida a temperatura de 48 °C e de aproximadamente 45 °C na entrada da célula contendo a membrana, devido a perdas de calor ao longo da linha. O controle foi realizado por uma resistência térmica elétrica energizada por um controlador termostático digital de marca MQBTC Microquímica e modelo MQBTC-99-20. A temperatura de trabalho foi definida com base nos resultados da análise térmica das membranas e também por testes experimentais no módulo de PV, verificando o rompimento das mesmas.

Por intermédio de uma bomba de rejeitos de marca Texius e modelo TBHWS-RN, o efluente é direcionado ao módulo de permeação, circulando tangencialmente à camada ativa da membrana a uma vazão de 1,5 L·min⁻¹. No lado de permeação foi utilizada uma bomba de vácuo de marca EOS Value de modelo VE245ND e dois frascos tipo kitasato como armadilhas de condensação e coleta dos vapores permeados. O primeiro condensador fica imerso em um banho termostático a -2 °C utilizando uma mistura de água e etan-1,2-diol 50:50 (v/v). Já o

segundo condensador foi utilizado como segurança para que o vapor de água não chegasse a bomba de vácuo. Durante os experimentos, vácuo foi mantido a -734 ± 5 mmHg e monitorado por um manômetro analógico instalado na tubulação após a bomba de vácuo. Tanto os parâmetros de alimentação quanto os de permeação foram definidos com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (19,109).

A membrana utilizada dentro do módulo de permeação (**Figura 12**) tem a função de separar os materiais de rejeito (ficando os mesmos retidos na membrana), podendo o material permeado ser coletado no tanque de permeado, livre de rejeito. Após hidratação em água deionizada a membrana foi inserida entre as células do módulo sobre uma grade macroporosa de aproximadamente 1 mm de espessura. O volume das células do módulo nos lados de alimentação e de permeação são iguais. O diâmetro útil de permeação é de 50 mm.

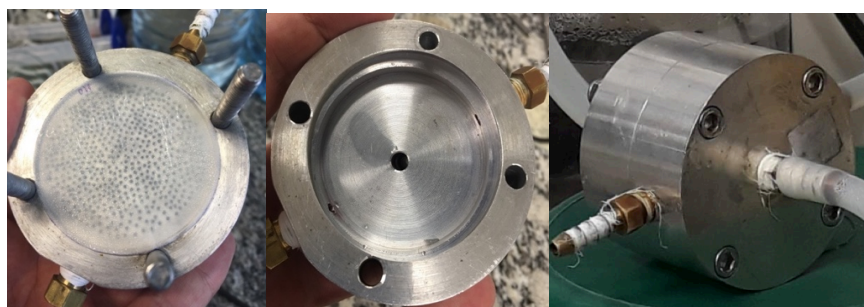


Figura 12 - Imagem dos módulos de PV aberto e fechado. Fonte: o autor.

4.3.1 Soluções usadas no processo de Pervaporação

As soluções de efluente têxtil simuladas foram feitas a partir do corante preto reativo e do sal cloreto de sódio, pela ampla utilização de ambos componentes na indústria têxtil. A

solução de corante preto reativo foi definida conforme trabalhos anteriores do grupo (19,109), com concentração de aproximadamente $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo caracterizada por ensaios de um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-Vis) da marca e modelo Micronal AJX-1900. Para essa solução foi medida a absorbância com valor de 896 u.a. no comprimento de onda de 599 nm, referente à faixa de absorção do referido corante. A solução salina de cloreto de sódio (SS) foi preparada conforme relatado na literatura (110), com concentração de aproximadamente $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo caracterizada por um refratômetro de marca e modelo Atago Pal-3. Para essa solução foi medida a refração com valor de 3,2 °Brix. Todos os experimentos foram realizados no LABMAM da UFSC, campus Blumenau.

4.3.2 Avaliação do Processo de Pervaporação

Para acompanhar o desempenho do processo de pervaporação além de serem investigados a morfologia e a distribuição química dos materiais retidos nas membranas (relatados no **item 4.2.3**), também foi avaliado o material permeado. Para isso foram realizados os cálculos de fluxo do permeado e utilizadas as técnicas de espectrofotometria e refratometria.

Para investigar o fluxo de permeado, todos os experimentos foram conduzidos por 60 min e os permeados foram pesados previamente e após esse tempo em triplicata. Com base nisso, o fluxo de permeado foi calculado para todas as membranas com todas as soluções de acordo com a **Equação 6**:

$$J = \frac{M_t - M_{t_0}}{A \times t} \quad \text{Equação 6}$$

onde, M_t e M_{t_0} são as massas de permeado (em kg) no tempo t (em h) e tempo inicial t_0 , respectivamente; e A é a área efetiva da membrana (em m²).

Para os testes de rejeição, experimentos realizados com a solução salina tiveram sua refração de permeado medida e foram comparados com a refração de alimentação (mesmo equipamento do **item 4.3.1**). A curva de calibração da refração versus a concentração de solução salina foi construída utilizando a solução salina sintética de concentração conhecida ($R^2 > 0,99$). Os dados obtidos foram utilizados para o cálculo da rejeição durante os experimentos de PV. Enquanto nos experimentos com a solução de corante RB o permeado foi avaliado utilizando um espectrofotômetro ultravioleta-visível (mesmo equipamento e comprimento de onda referidos no **item 4.3.1**). A curva de calibração da absorbância versus a concentração de corante foi construída utilizando a solução sintética de corante de concentração conhecida ($R^2 > 0,99$). Os dados obtidos nas análises foram utilizados para o cálculo da rejeição de cor durante os experimentos de PV. A **Equação 7** foi utilizada para o cálculo,

$$R = \left(\frac{C_A - C_P}{C_A} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde C_A e C_P são respectivamente as concentrações de alimentação e permeado das soluções salina e de corante RB.

5. Resultados e discussão

5.1 Classificação das Membranas

A morfologia das membranas é importante para classificá-las corretamente, por isso foram obtidas imagens de SEM-FEG. A análise das imagens (**Figura 13**) permite afirmar que todas as membranas possuem poros que não conectam os lados superior e inferior das mesmas. No topo das membranas, é possível observar a camada densa (identificada pela linha amarela na **Figura 13**) e a camada porosa logo abaixo dela (identificada pela linha vermelha na **Figura 13**). Por esse motivo, as membranas são classificadas como densas. Com isso é possível concluir que as membranas confeccionadas podem ser utilizadas no processo de PV, visto que este é um dos requisitos para a utilização deste processo (19). Morfologias similares foram encontradas para membranas compósitas e homogêneas (111,112), as quais possuem excelentes resultados de fluxo de permeado comparadas com membranas comerciais.

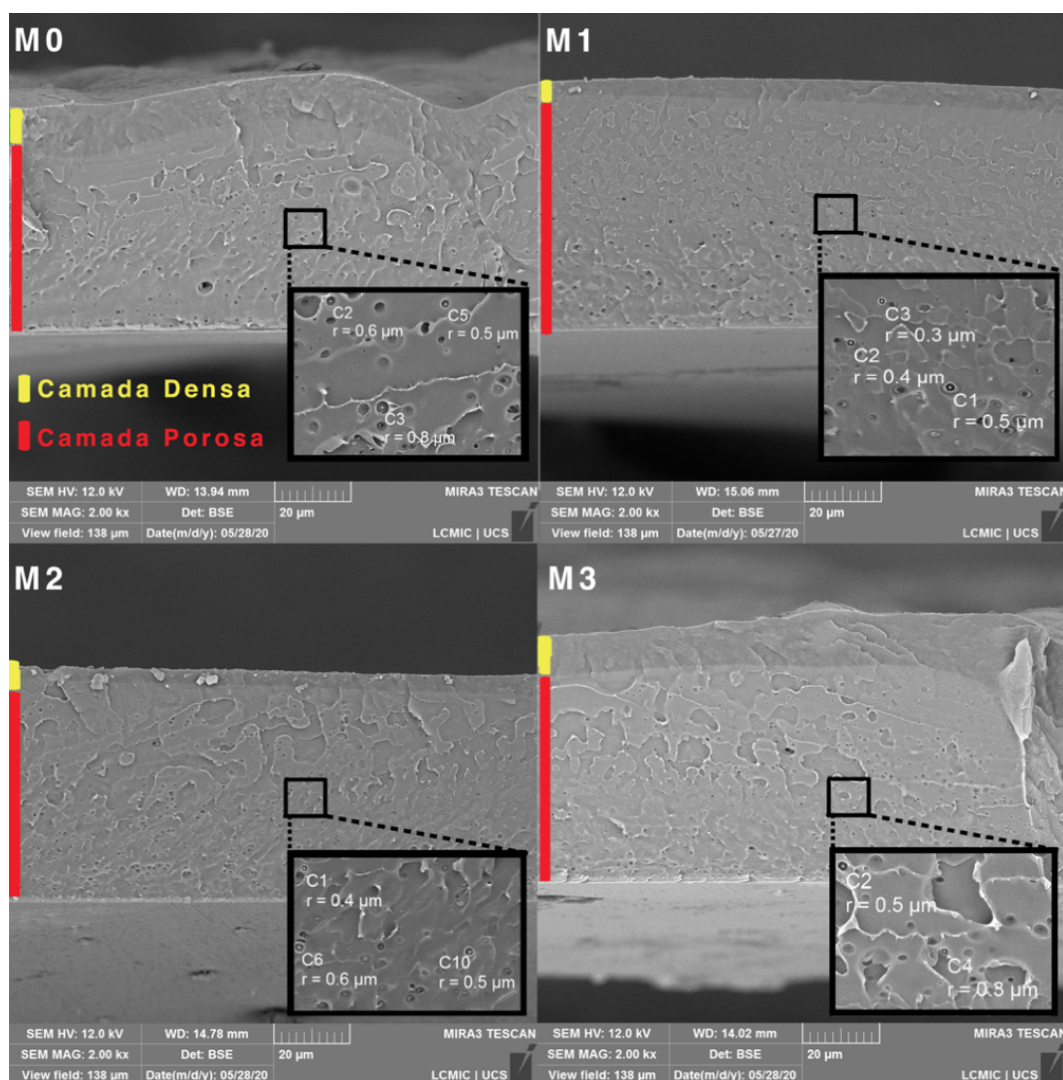


Figura 13 - SEM-FEG da seção transversal das membranas de PSf/PU. Fonte: o autor.

Além disso, as imagens de SEM-FEG denotam, na camada porosa, a existência de poros na escala micrométrica em sua seção transversal (vide imagens de inserção da **Figura 13**). Esses resultados são corroborados pelos resultados gravimétricos (**Tabela 4**) que determinaram a existência de poros na escala micrométrica, sendo apresentado um tamanho médio de poro de 5,6 μm, calculado por meio dos valores de densidade de poros. Apesar da membrana ser classificada como densa, a caracterização dos poros é importante pois pode interferir no resultado do processo de PV. Segundo a literatura, o tamanho de poros pode

afetar a transferência de massa, onde tamanhos de poros maiores resultam em um fluxo de permeado maior (113). Porém, a variação da transferência de massa relacionada ao tamanho do poros ocorre apenas quando os poros são pequenos o suficiente (normalmente ocorre em escala manométrica) para ocorrer o fenômeno de capilaridade (114). Segundo os resultados da análise, os poros estão na escala de micrômetros. Neste caso, o tamanho de poros não será conclusivo na variação do fluxo do permeado (113,115).

De acordo com a literatura (82), as membranas fabricadas podem ser classificadas como assimétricas, pois nas imagens SEM-FEG, os poros são observados na direção perpendicular à sua superfície. Assim sendo, devido a essa característica, existe a necessidade de avaliar sua tortuosidade, conforme está apresentado na **Tabela 4**, uma vez que membranas com maior tortuosidade tendem a resultar em menor transferência de massa de vapor d'água (108). Segundo o teste de Tukey (116), dentre todas as amostras, há variação estatística significativa apenas entre M0 e M2. Assim, considerando que M2 possui a maior tortuosidade dentre todas as membranas, é possível que isso resulte em uma menor transferência de massa. Por outro lado, a membrana M0 tende a ter a maior transferência de massa.

Tabela 4 - Tortuosidade e médias de tamanho de poros para as membranas PSf/PU.

Membrana	Tortuosidade (a. u.)	Tamanho de Poros (m)
M0	$1,37 \pm 0,07$	$5,05 \times 10^{-6} \pm 2,5 \times 10^{-7}$
M1	$1,66 \pm 0,08$	$6,76 \times 10^{-6} \pm 3,3 \times 10^{-7}$
M2	$1,79 \pm 0,09$	$5,71 \times 10^{-6} \pm 2,3 \times 10^{-7}$
M3	$1,47 \pm 0,07$	$5,30 \times 10^{-6} \pm 2,6 \times 10^{-7}$

Fonte: o autor.

5.2 Caracterização das Membranas

Conforme apresentado na **Tabela 5**, considerando apenas a camada porosa, a membrana M0 destaca-se como a mais porosa dentre todas as amostras, o que poderia facilitar a penetração do vapor para as partes internas das mesmas, fazendo com que o mesmo atinja a camada densa em uma área maior que a outras, permitindo que o processo PV apresente um melhor desempenho. As membranas M1, M2 e M3 foram submetidas ao tratamento térmico para induzir uma maior estabilidade mecânica, o que é resultado da redução do volume livre das cadeias poliméricas (117–119). Essa aproximação das cadeias poliméricas pode justificar a menor porosidade das membranas M1 e M2 quando comparadas à membrana sem tratamento (M0). Já a amostra M3, além do tratamento térmico, foi também submetida ao tratamento UV com o objetivo de aumentar a interação entre os polímeros através de reações de fotoenxerto. Nesse último caso ocorreu o aumento da porosidade quando comparada às amostras apenas com tratamento térmico (M1 e M2). Diante da análise estatística (116) tanto a porosidade quanto a massa específica das membranas apresentaram diferenças significativas com a adição do fotoiniciador. Ou seja, entre M0 e M1 não houve diferenças significativas, no entanto, essa diferença ocorre quando comparadas com as amostras que receberam uma porção do fotoiniciador (M2 e M3). Ainda, os resultados estatísticos obtidos mostram que a porosidade e massa específica não são alteradas pelo o tratamento UV. Além disso, a membrana M2 tem a menor espessura, o que reduz o trajeto que será percorrido pelo vapor durante o processo de permeação, porém, estatisticamente (116) essa diferença só é significativa quando comparada com a amostra M1.

Tabela 5 - Massa específica, porosidade e valores de espessura para as membranas PSf/PU.

Membrana	Massa específica (g·cm ⁻³)	Porosidade (a. u.)	Espessura (μm)
M0	9,7 ± 0,5	0,73 ± 0,03	0,08 ± 0,009
M1	10,5 ± 0,5	0,60 ± 0,03	0,09 ± 0,002
M2	13,7 ± 0,7	0,56 ± 0,02	0,07 ± 0,005
M3	18,5 ± 0,9	0,68 ± 0,03	0,08 ± 0,001

Fonte: o autor.

As principais bandas observadas no espectro de ATR FTIR para os polímeros PSf e PU são apresentadas na **Figura 14**, enquanto que as possíveis atribuições encontram-se sumarizadas na **Tabela 6** para a PSf e **Tabela 7** para o PU.

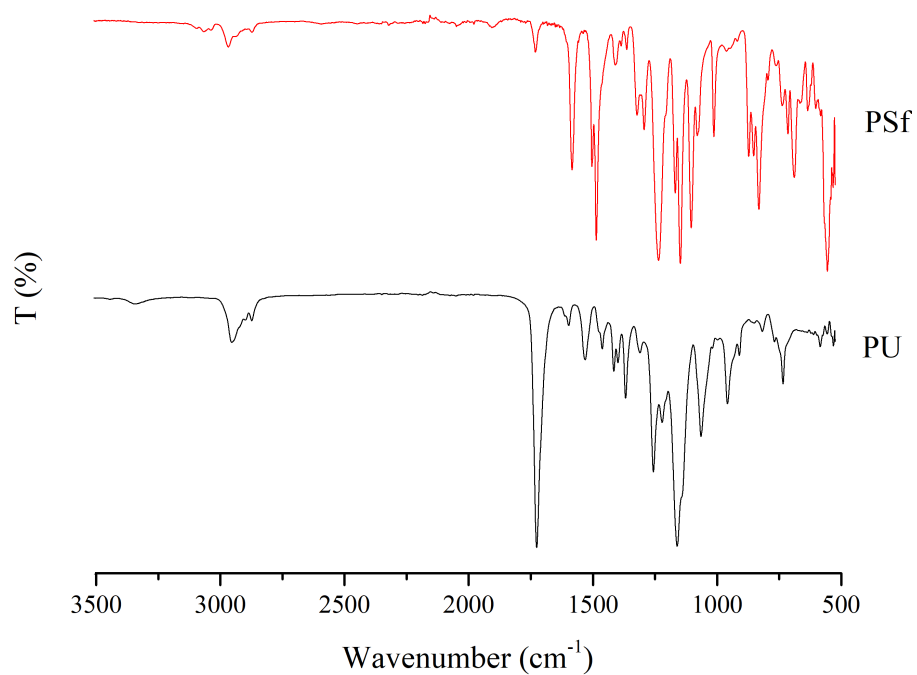


Figura 14 - ATR-FTIR dos polímeros PSf e PU. Fonte: o autor.

Tabela 6 - Principais bandas observadas no espectro de ATR-FTIR da PSf.

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	Referência
3095	CH aromático (vibração de estiramento simétrico)	(120)
3065	CH aromático (vibração de estiramento simétrico)	(120)
2967	CH (deformação axial assimétrica)	(120)
2872	CH ₂ (vibração de estiramento assimétrico)	(120)
1605	C=C aromático (vibração de estiramento)	(121)
1583	C=C aromático (vibração de estiramento)	(121)
1486	CH ₂ (vibração de deformação)	(121)
1322	SO ₂ (vibrações de estiramento assimétricas)	(121,122)
1307	SO ₂ (vibrações de estiramento assimétricas)	(121)
1293	SO ₂ (vibrações de estiramento assimétricas)	(121,122)
1245	–C ₆ H ₄ –O–C ₆ H ₄ – éter aromático (deformação assimétrica)	(121)
1178	SO ₂ (vibrações de estiramento simétricas)	(121,122)
900-500	C-H aromático (vibração de deformação)	(123)

Fonte: o autor.

Tabela 7 - Principais bandas observadas no espectro de ATR-FTIR do PU.

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	Referência
3343	N-H (vibração de estiramento)	(124,125)
2952	CH ₂ (vibração de estiramento)	(124,125)
2868	CH ₂ (vibração de estiramento)	(124,125)
1725	C=O éster e C=O uretano (vibração de estiramento)	(125,126)
1594	C=C aromático (vibração de estiramento)	(123,126)
1530	N-H e C-N amida II	(123,125,126)
1462	CH ₂ (vibração de deformação)	(124,125)
1414	O-CH ₂ (vibração de cisalhamento)	(123)
1363	CH ₂ éter (vibração de deformação)	(124)
1307	C-N uretano	(123)
1220	C-O-C uretano (vibração de estiramento)	(123)
1160	C-O-C éster (vibração de estiramento)	(126)
1060	C-O-C éter (vibração de estiramento)	(123,125)
817	C-H aromático (vibração de deformação)	(123)
767	COO uretano (vibração de deformação)	(126)

Fonte: o autor.

Na **Figura 15** é mostrado os espectros de ATR-FTIR para membranas M0 e M3. Uma vez que os espectros de ATR-FTIR para todas as membranas são semelhantes, apenas os espectros das membranas M0 e M3 são exibidos aqui. Todos os espectros mostram duas bandas intensas em aproximadamente 2955 cm⁻¹ associadas a vibrações -CH aromáticas, enquanto o pico em 2873 cm⁻¹ é atribuído ao alongamento assimétrico de -CH₂ (120).

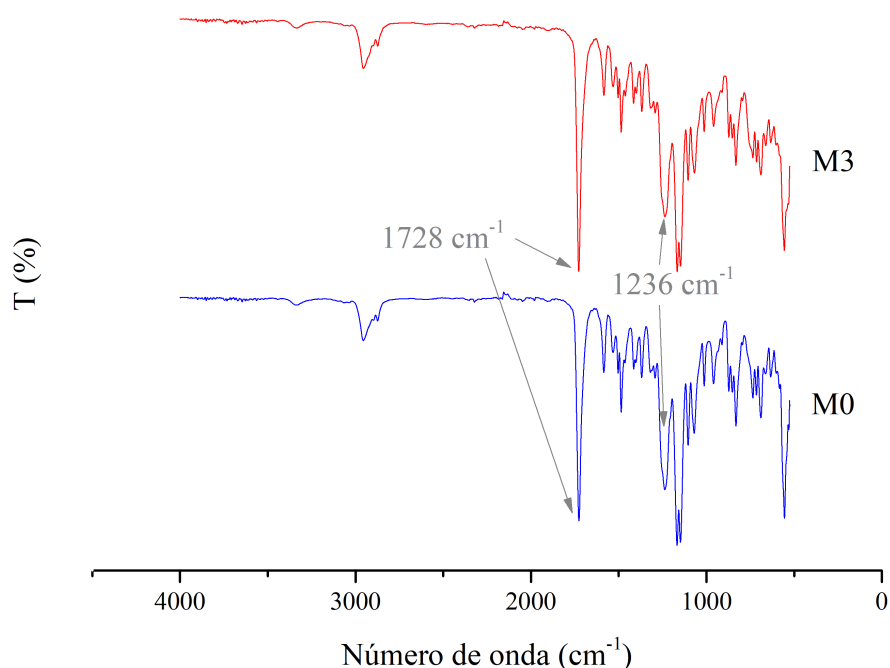


Figura 15 - Espectros de ATR-FTIR das membranas M0 e M3. Fonte: o autor.

O pico intenso em 1728 cm^{-1} é atribuído à deformação -C=O , o qual exibe maior intensidade para a membrana tratada com UV. Também são observadas mudanças na intensidade dos picos na região de 1163 a 700 cm^{-1} . A relação de área do pico foi realizada para comprovar essa mudança de intensidade. O pico em 1728 cm^{-1} foi utilizado para representar a área alterada, sendo referente a vibração de estiramento dos grupos C=O de éster e C=O do grupo uretano (**Figura 15**). Já o pico em 1236 cm^{-1} , referente a deformação assimétrica do grupo éter aromático, permaneceu constante. Os valores da razão foram iguais a 0,09 para M0 e 0,14 para M3, evidenciando a mudança no tamanho de área. Esta mudança nos sinais é atribuída a possíveis interações de ligações C=O do fotoiniciador com as ligações C—O do PU, conforme é representado no esquema da **Figura 16**. O mesmo comportamento foi observado em outros polímeros na presença do Irgacure 651 (127). A partir dessas observações, é possível inferir que a reação de fotoenxerto ocorreu nas membranas após o

tratamento UV. Esse resultado corrobora o aumento da densidade (**Tabela 5**) apresentado pela amostra fotoiniciada (membrana M3).

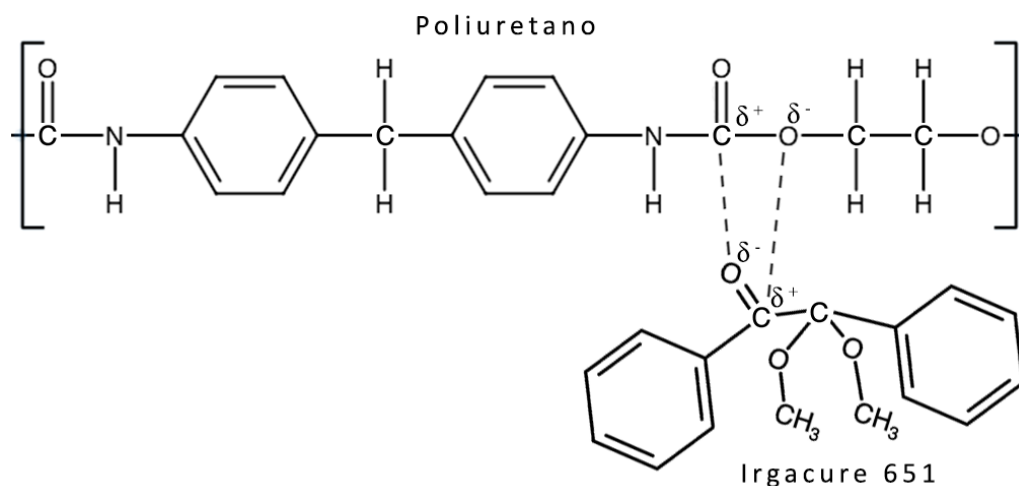


Figura 16 - Representação da possível interação do fotoiniciador com o PU após o tratamento UV. Fonte: adaptado de (127).

Na **Figura 17** são exibidas as análises de DSC para os polímeros PU e PSf puros. Conforme análise de DSC para PU puro, exibido na **Figura 17(a)**, são observadas duas temperaturas de transição vítreas. A primeira, em torno de $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, está relacionada a segmentos macios (geralmente um poliéter ou poliálcool de poliéster), enquanto a segunda, em torno de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, está relacionada a segmentos rígidos (extensor de cadeia) (128). A temperatura de fusão (T_m) do PU utilizado neste trabalho varia de 47 a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto para PSf, **Figura 17(b)**, a temperatura de transição vítrea é em torno de $187\text{ }^{\circ}\text{C}$.

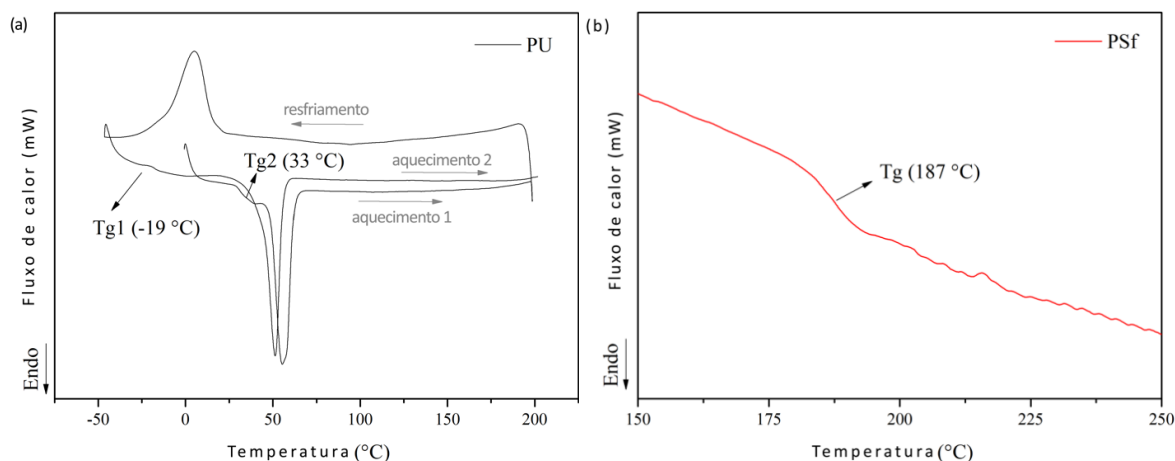


Figura 17 - Curvas de DSC para **(a)** PU puro e; **(b)** PSf pura. Fonte: o autor.

Usando os resultados das análises térmicas, a temperatura de transição vítrea da mistura de polímeros foi calculada a partir da equação de Flory – Fox (129), **Equação 8**,

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Equação 8}$$

onde T_g , T_{g1} e T_{g2} são transições vítreas da mistura, componente 1 e componente 2, respectivamente, W_1 e W_2 são as frações em peso dos respectivos componentes. O valor de T_g obtido para a mistura de polímeros é de 47 °C, o que também pode ser visto nos resultados de DSC mostrados na **Figura 18**. A curva de M0 exibe um pico que cobre uma ampla faixa de temperaturas (de 47 a 55 °C) indicando a sobreposição de T_g e T_m como mostrado na **Figura 18a**. Ao contrário das outras membranas, M1 e M2 (**Figura 18b**) exibem T_g e T_m bem definidas, com resultados que corroboram a T_g calculada, indicando a miscibilidade dos polímeros (129). Bem como a temperatura de fusão, a qual se encontra em torno de 53 °C.

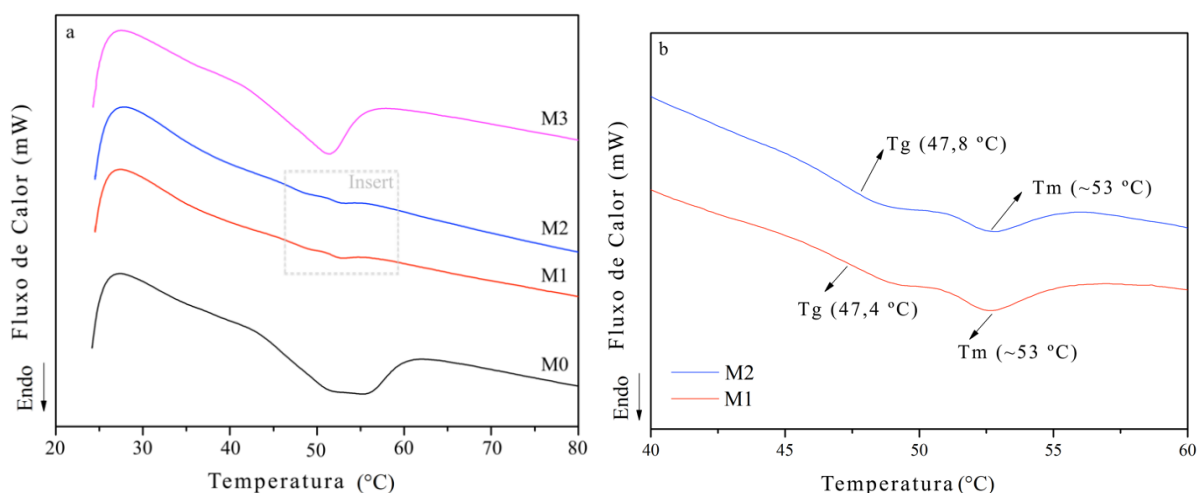


Figura 18 - (a) Curvas de DSC para todas as membranas PSf/PU; **(b)** Inserção da região de Tg e Tm para M1 e M2. Fonte: o autor.

Considerando que a temperatura de transição vítrea da polisulfona pura é em torno de 187 °C, para corroborar com os resultados apresentados no cálculo da Tg média da blenda, essa região foi investigada nas curvas de DSC (**Figura 19**). É possível observar que não existem picos endo ou exotérmicos em quaisquer amostras. Isso indica que a Tg foi deslocada para temperaturas inferiores, como apresentado na **Figura 18**, comprovando a miscibilidade.

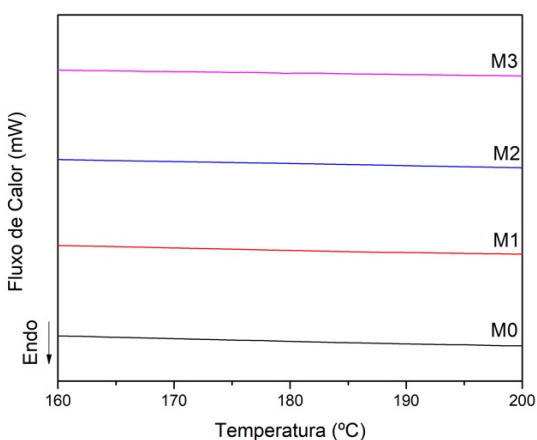


Figura 19 - Curvas de DSC para todas as membranas PSf / PU na entre 160 e 200 °C.

Fonte: o autor.

Embora as membranas tratadas termicamente (M1 e M2) tenham T_g e T_m melhor definidas do que M0, estas apresentam menor redução do fluxo de calor, conforme pode ser observado na **Figura 18b**. Este resultado está de acordo com os resultados da condutividade térmica calculados a partir dos resultados da porosidade (**Figura 20**). Amostras mais porosas apresentam menor condutividade térmica, sendo possível concluir que a menor porosidade contribui para alcançar o maior fluxo de calor (observado nas análises de DSC), o que está de acordo com a literatura (106). A membrana tratada com UV (M3) apresentou redução na T_g . Essa redução já foi reportada na literatura referente ao tratamento UV em polímeros com presença do fotoiniciador Irgacure 651 (127,130), a qual é relacionada a fotodegradação onde monômeros e outros produtos de degradação de baixo peso molecular são formados. A área do pico endotérmico corresponde à mudança de entalpia deste processo. Curiosamente, é observado uma mudança de comportamento da diferença de entalpia, ou seja, a partir da amostra de referência (M0) nota-se uma diminuição em relação as amostras tratadas termicamente (M1 e M2) e torna a aumentar na amostra exposta a radiação UV (M3). Também foi observado o estreitamento do pico endotérmico de M0 para M1. Este comportamento apresentado para M0 e M3 são relacionados na literatura a restrição dos movimentos segmentares em macromoléculas (131,132). Portanto, a partir da avaliação desse comportamento da amostra M3 é possível inferir que ocorreu a redução dos movimentos livres das macromoléculas corroborando com adição do Irgacure seguido de tratamento UV.

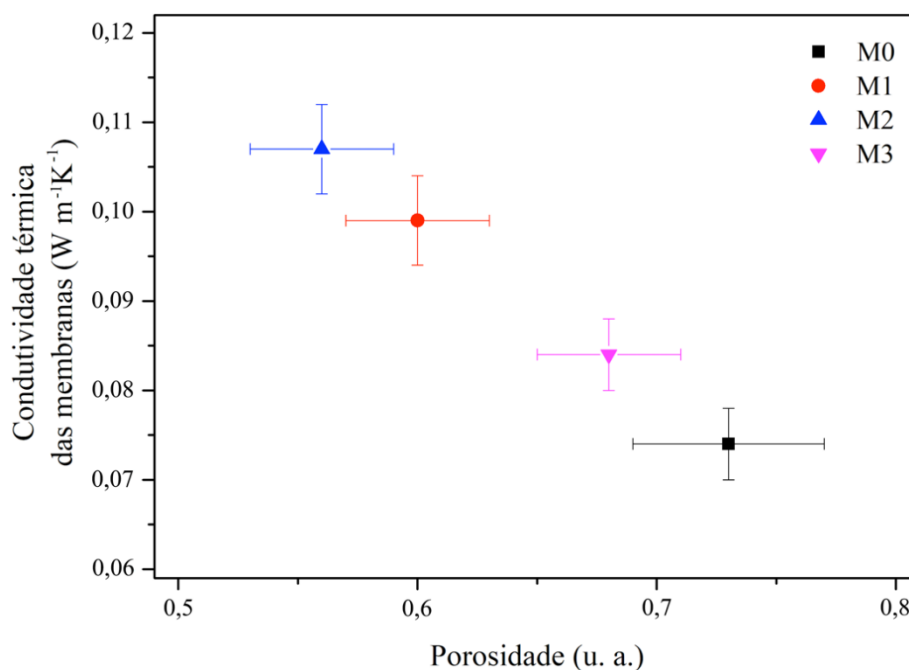


Figura 20 - Efeito da porosidade na condutividade térmica das membranas.

Fonte: o autor.

Na **Figura 21** são apresentadas as curvas de TGA e DTG (primeira derivada da curva de TGA) para todas as membranas. Os resultados das análises podem ser divididos em quatro estágios de perda de massa. A **Tabela 8** resume o percentual de perda de massa de cada estágio, para as respectivas membranas. O primeiro indica uma perda de massa (variando de 2,3 a 6,1% para todas as membranas) na região de 140 a 200 °C, o que na literatura é geralmente atribuído à liberação de água fisicamente absorvida (133,134). Observa-se que as amostras com adição do fotoiniciador liberaram a água adsorvida em temperaturas menores do que aquelas livres da adição. Além disso, nesta fase, é possível notar uma diminuição sutil no início da temperatura de degradação para as amostras contendo o fotoiniciador, o que pode ser visualizado na **Tabela 8**, a qual mostra a temperatura de início do evento térmico (Tonset) para todas as amostras. Essa mudança do comportamento térmico pode estar

relacionada ao comportamento térmico do fotoiniciador (102) uma vez que a temperatura de degradação do mesmo é menor que os polímeros da blenda polimérica.

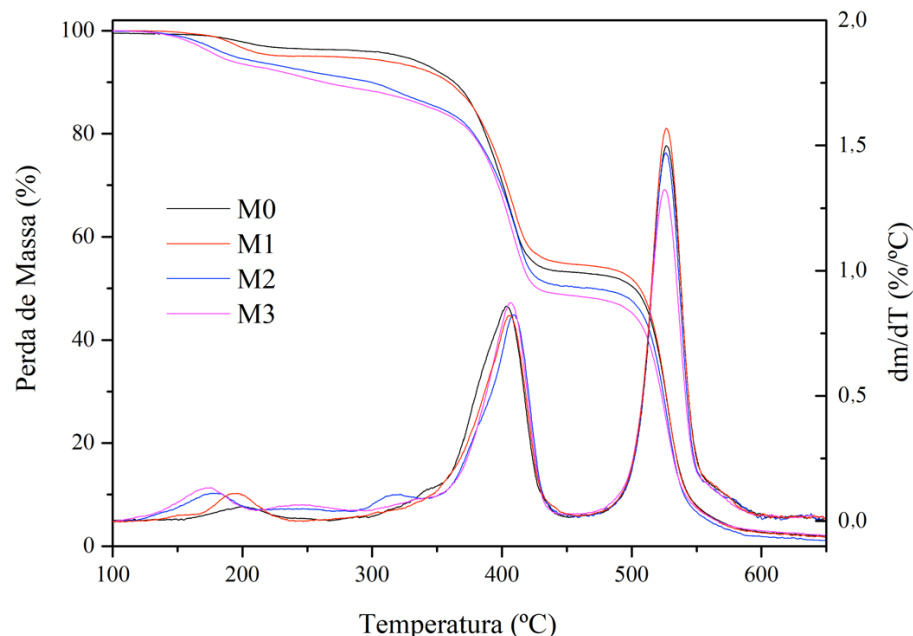


Figura 21 - Curvas TGA e DTG para todas as membranas PSf/PU. Fonte: o autor.

Tabela 8 - Perda de massa (%) de todos os estágios de degradação e Tonset do primeiro estágio de degradação obtidos das curvas de TGA das membranas.

Membrana	Estágio 1 (% massa)	Estágio 2 (% massa)	Estágio 3 (% massa)	Estágio 4 (% massa)	Tonset (°C)
M0	2,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	44,9 ± 2,2	52,7 ± 2,6	177
M1	5,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	41,0 ± 2,0	54,1 ± 2,7	173
M2	4,8 ± 0,2	2,0 ± 0,0	36,0 ± 1,8	57,1 ± 2,9	147
M3	6,1 ± 0,3	1,9 ± 0,1	38,0 ± 1,9	54,0 ± 2,7	147

Fonte: o autor.

O segundo estágio mostra uma dependência da presença do fotoiniciador, onde é possível notar um aumento do número de etapas de decomposição na faixa de 137 a 370 °C para membranas M2 e M3. Nesta etapa a perda de massa é de aproximadamente 2% e ocorre

apenas para as membranas M2 e M3. Esta característica é corroborada pela temperatura de degradação apresentada na ficha do fabricante do fotoiniciador (135), além de estar de acordo com os resultados de perda de massa do Irgacure 651 relatados na literatura (136).

O terceiro estágio está relacionado a presença do PU, com perda de massa variando de 36 a 45%. A análise do PU puro utilizado na confecção das membranas (**Figura 22**) comprova a relação para a qual a degradação é observada apenas em um estágio, entre 300 e 430 °C, mesma faixa de temperatura observada no terceiro estágio da blenda. Neste estágio destaca-se a diferença da perda de massa entre as membranas com e sem fotoiniciador, apresentando uma redução na perda de massa para as amostras contendo Irgacure (entre 9 e 7 %). Essa observação corrobora com os resultados de ATR-FTIR e DSC, uma vez que foram identificadas interações do fotoiniciador com o PU na amostra M3, as quais foram relacionadas a formação de monômeros e outros produtos de baixo peso molecular. A partir dessas observações, é possível concluir que, como previsto, as reações de fotoenxerto ocorreram na amostra M3.

Já o quarto estágio, o qual apresenta a maior perda de massa em todas as membranas, se localiza no intervalo de temperatura entre 500 e 550 °C (variando de 52,7 a 57,1%). Essa degradação pode ser atribuída a presença da polisulfona, pois comparando com a literatura (137), a perda de massa desse polímero ocorre dentro do mesmo intervalo em apenas um estágio. Avaliando a área da perda de massa é possível concluir que no quarto estágio a degradação da amostra apresenta uma variação tênue entre todas as membranas (máximo 4%). Sob outra perspectiva, a partir das análises de TGA é possível observar que não há degradação das membranas na temperatura de aplicação do processo na indústria têxtil, onde

os banhos de tingimento costumam ser descartados entre 80 e 100 °C (138,139). Porém outras características térmicas devem ser avaliadas, como estabilidade dimensional, para validar a aplicação nessas temperaturas.

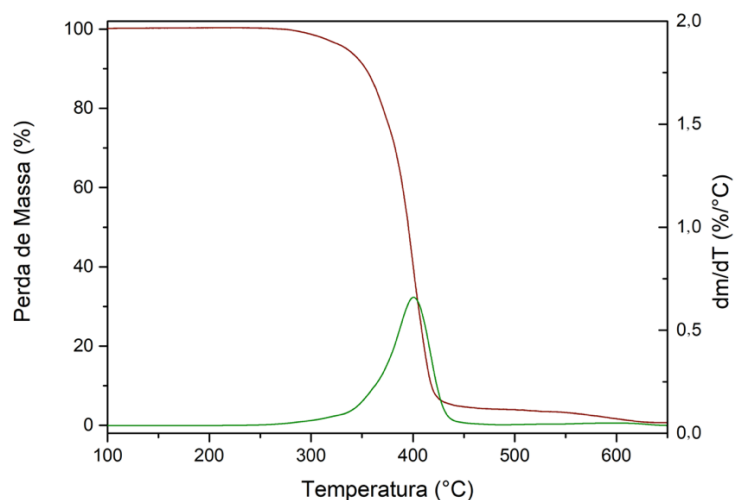


Figura 22 - Curva de TGA e DTG para o PU puro. Fonte: o autor.

Convencionalmente, as superfícies que exibem um ângulo de contato com a água superior a 90° são consideradas hidrofóbicas e aquelas com um ângulo inferior a 90° são consideradas hidrofílicas (70). Os resultados dos ângulos de contato são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Grau de inchamento (%) e ângulos de contato (°) das membranas de PSf / PU.

Membrana	Grau de Inchamento (UD)			Ângulo de Contato (CA)		
	DW ^(a)	RB ^(b)	SS ^(c)	DW	RB	SS
M0	9,5 ± 0,4	13,7 ± 0,7	10,5 ± 0,5	78,7 ± 0,1	77,4 ± 0,3	77,7 ± 0,3
M1	16,3 ± 0,8	15,5 ± 1,3	11,2 ± 0,6	76,3 ± 0,2	77,0 ± 0,1	74,6 ± 0,2
M2	12,5 ± 0,6	10,8 ± 0,5	5,4 ± 0,3	68,3 ± 0,2	71,0 ± 0,3	74,3 ± 0,2
M3	9,4 ± 0,5	11,2 ± 0,6	9,1 ± 0,5	83,3 ± 0,1	70,0 ± 0,2	77,2 ± 0,3

^(a)DW – água deionizada; ^(b)RB – corante preto reativo; ^(c)SS – solução salina

Fonte: o autor.

É possível concluir que todas as membranas são hidrofílicas, devido ao seu ângulo de contato menor que 90° (82). Porém, a membrana M2 é a mais hidrofílica, o que pode ser atribuído à afinidade do fotoiniciador, presente nesta amostra, com a água. A afinidade foi comprovada por observação, colocando as partículas do fotoiniciador em contato com a água, o que promoveu seu inchamento. Considerando o tamanho dos poros e a porosidade, é possível inferir que a membrana M1 possui a maior área de contato na interface líquido-membrana (cerca de 15% maior que a membrana M2) o que facilita o acúmulo de água nos poros (**Tabela 9**), resultando em maior inchamento. No entanto, nos experimentos de ângulo de contato do corante RB, a membrana M0 apresenta o maior valor entre todas as membranas, sendo a amostra que apresenta a menor hidrofiliicidade com a superfície. Na literatura, além da dependência da química do polímero, o grau de molhamento é relacionado as propriedades da superfície da membrana (70). Neste contexto, a partir da avaliação das imagens de MEV (**Figura 23**) da superfície das amostras M0 e M3 é observado uma mudança da morfologia, onde fica evidente uma maior rugosidade microscópica na superfície da amostra M3. Assim, a menor rugosidade em superfícies hidrofílicas tende a resultar em um menor grau de molhamento da superfície pelo solvente (140). Enfim, a diferença de morfologia explica a diferença nos resultados de ângulo de contato.

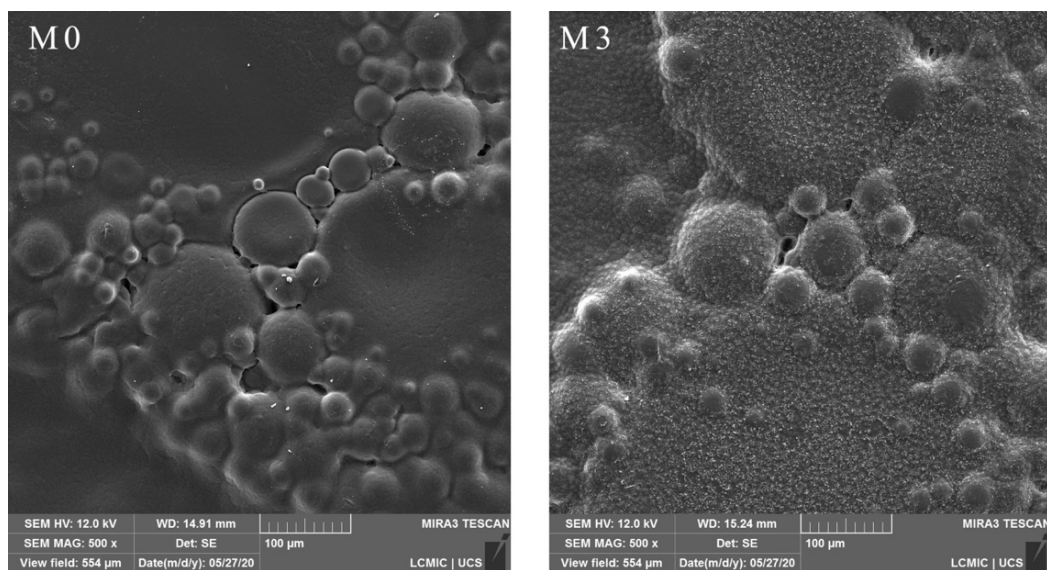


Figura 23 - Imagem de SEM-FEG da superfície das membranas M0 e M3 (500 x).

Fonte: o autor.

Além disso, avaliando os resultados obtidos com o corante RB, quase nenhuma diferença no ângulo de contato é observada nas membranas M0 e M1. Enquanto que, com RB, as membranas M2 e M3 apresentaram maior hidrofiliicidade que as demais. Já para a solução salina, a mudança no grau de hidrofiliicidade é evidente devido ao aumento da tensão interfacial relacionada à maior viscosidade quando comparada à água deionizada. Dentre todas as membranas, a superfície de M0 é a que apresenta menos afinidade com a solução salina.

Na **Tabela 9** também são apresentados os resultados do grau de inchamento com água deionizada, soluções RB e SS para todas as membranas após 90 min de análise. O grau de inchamento de cada membrana foi analisado para avaliar o quanto a mesma absorveu de cada solução. Para processos de pervaporação um alto grau de inchamento pode levar a perda de seletividade enquanto que um baixo grau de inchamento pode resultar em um fluxo de

permeado muito baixo. Portanto, valores intermediários são indicados para otimizar os resultados, ou seja, entre 5 e 25 % em relação ao peso (82). Todos os valores para o grau de inchamento obtidos para as membranas confeccionadas estão dentro da faixa considerada ideal de acordo com a literatura. Com água deionizada o grau de inchamento aumenta da membrana sem tratamento térmico (M0) para a tratada termicamente a 60 °C (M1). Em seguida, reduz novamente quando é adicionado o fotoiniciador, sem tratamento UV (M2). Comparando os dados de grau de inchamento com a hidrofiliicidade é possível inferir que esse aumento está relacionado ao aumento da afinidade com o solvente (70). A membrana M2 testada com água deionizada também apresentou um grau de inchamento maior do que M0, onde a mesma obteve, além de maior afinidade com o solvente, uma maior perda de massa em temperaturas menores do que M0 nas análises de TGA (**Figura 21**). Isso indica que a amostra M2 possui uma porção maior de ligações/interações que precisam de menor energia para serem rompidas do que M0. Portanto, neste caso há uma maior suscetibilidade à penetração do líquido na superfície do polímero, resultando na perda de cadeias poliméricas e causando o inchamento (141). Por sua vez, M3 apresentou um grau de inchamento com água deionizada menor do que o de M2, o que pode ser atribuído a perda de afinidade com o solvente (maior ângulo de contato).

Aparentemente, também é possível inferir que as membranas M0 e M3 apresentam aumento no grau de inchamento quando comparados os valores de água deionizada e do corante RB. Esse resultado pode ser associado a afinidade entre a blenda polimérica e o corante. Isso fica evidente na avaliação da **Figura 24(a)** que mostra a imagem SEM-FEG da superfície da membrana M3, onde é possível ver o corante RB aderido à superfície da

membrana após o processo. Na **Figura 24(b)** é mostrado o mapa de EDS da superfície de M3 após o processo de PV. A inserção da mesma figura (estrutura do corante RB) ressalta que o elemento químico enxofre (S) está presente na estrutura do corante. Desta forma, é possível identificar regiões vermelhas atribuídas ao elemento, confirmando a adesão do corante à superfície da membrana.

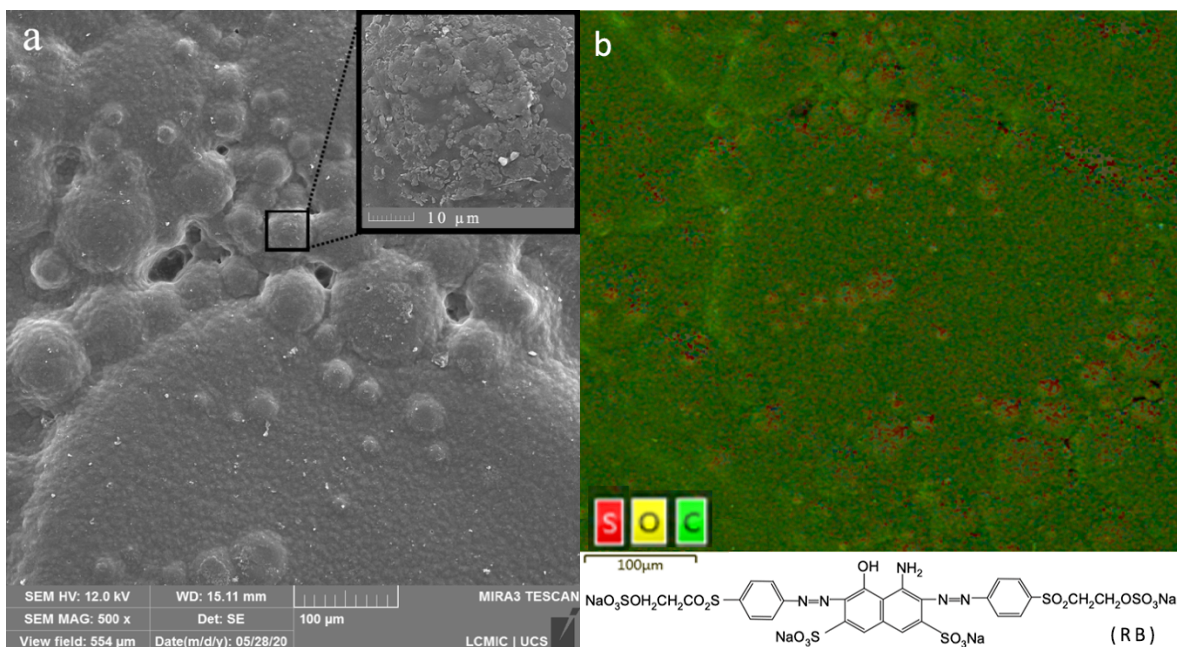


Figura 24 - SEM-FEG de **(a)** superfície da membrana M3 (500 $\times$ e inserção 5 kx) e **(b)** EDS da superfície da membrana M3, onde é possível ver o corante RB aderido em vermelho e inserção da estrutura do corante RB. Fonte: o autor.

5.3 Validação das Membranas Confeccionadas em Processo de Pervaporação

Ao longo do processo de PV, o fluxo controlado resultante foi analisado para cada membrana, com os valores obtidos apresentados na **Figura 25**. Para a solução do corante RB, os melhores resultados também foram obtidos pela membrana M0. De acordo com a caracterização, o melhor desempenho pode ser atribuído à combinação de dois fatores.

Primeiramente, ela possui o maior grau de inchamento com a solução RB. Segundo a literatura, um maior grau de inchamento resulta em um maior fluxo de permeado (82). Em segundo lugar, M0 é a membrana com a maior densidade de poros.

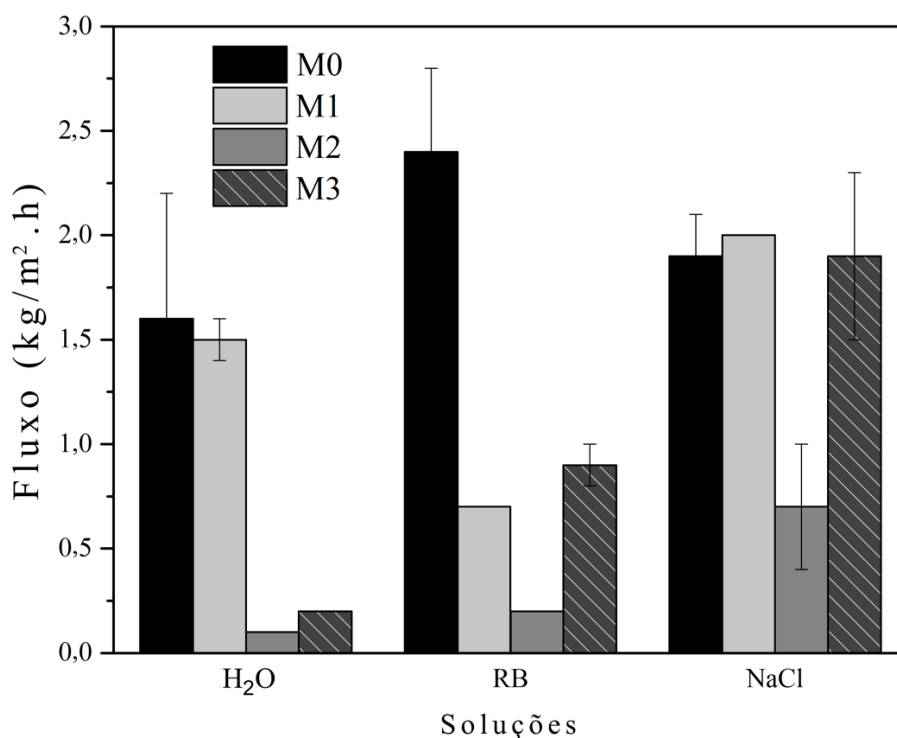


Figura 25 - Fluxo permeado vs. soluções e membranas PSf / PU em 60 (algumas amostras apresentaram desvio padrão igual a zero).

Todas as membranas, exceto M2, tiveram um resultado de fluxo semelhante com a SS dentro do erro experimental. Porém, com as soluções de corantes RB e DW, M0 apresentou o maior fluxo, enquanto que M1 apresentou os melhores resultados com SS. Uma vez que as imagens de SEM-FEG e os dados de EDS (**Figura 26**) mostram que os cristais de NaCl bloqueiam os poros após as amostras serem submetidas ao processo de PV com SS, é possível afirmar que o tamanho dos poros afeta diretamente o fluxo. A obstrução ocorre mais facilmente em

membranas com poros menores. Portanto, M1 apresenta o maior fluxo de permeado por possuir o maior tamanho de poro em relação aos demais.

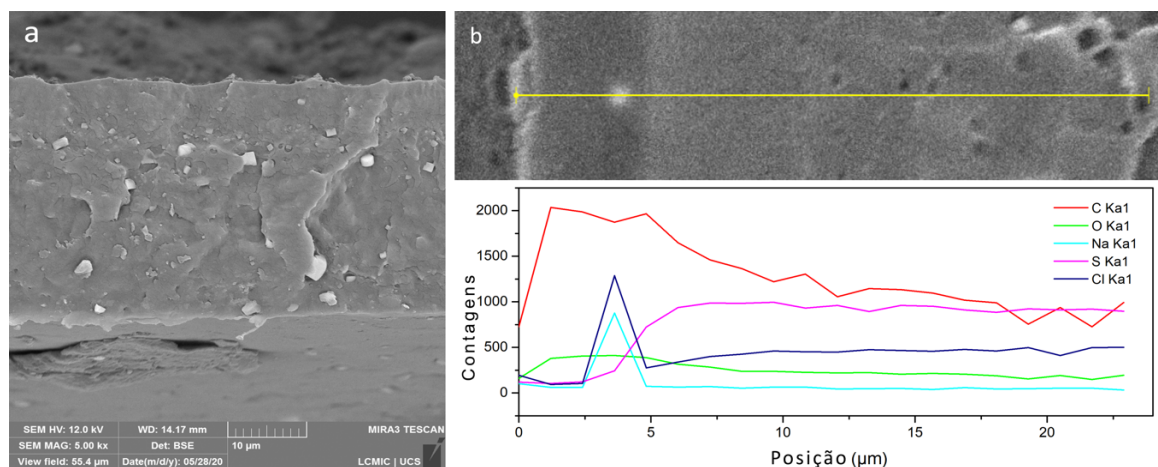


Figura 26 - (a) Imagem SEM-FEG mostrando a obstrução dos poros dos cristais de NaCl e **(b)** linha EDS para NaCl dentro do poro. Fonte: o autor.

Como referenciado anteriormente o grau de inchamento (**Tabela 9**) pode alterar o fluxo de permeado (**Figura 25**), ou seja, baixo grau de inchamento pode resultar em fluxos menores. Quando comparados os resultados da solução de referência DW com RB, é observado que o comportamento da membrana M0 segue a tendência do grau de inchamento e apresenta um maior fluxo de permeado com RB e SS do que com DW. Já a amostra M1 apresenta resultados que podem ser relacionados com os resultados de ângulo de contato. Conforme os dados de ângulo de contato (**Tabela 9**) a partir da solução de referência DW há uma redução na afinidade com RB e um aumento quando comparado com SS. O mesmo comportamento é observado no fluxo de permeado considerando que quanto maior afinidade

com a solução maior o fluxo. Porém nas amostras M2 e M3 não foi reconhecido nenhum padrão e apresentam comportamento aleatório.

A membrana com fotoiniciador e sem tratamento UV (M2) apresenta o menor fluxo dentre todas as soluções. Este resultado pode ser explicado avaliando suas propriedades físicas. Para M2, tanto a tortuosidade quanto o inchamento do fotoiniciador (**Tabelas 4 e 9**) dificultam o transporte de vapor através da seção transversal. Ainda, possui a maior condutividade térmica, o que pode resultar em perda de eficiência durante a passagem do vapor (**Figura 20**) (106). Para a solução RB o comportamento do fluxo segue a tendência da condutividade térmica para todas as membranas. Embora a membrana M1 seja a mais indicada para soluções com altas concentrações de NaCl, M0 apresenta o melhor resultado devido à ausência de gastos de energia com tratamento térmico e UV, nem adição de Irgacure durante a sua confecção.

Uma vez que a PV é utilizada tradicionalmente para a separação do soluto e não do solvente, e a proposta desse trabalho é exatamente o oposto, a comparação direta com membranas comerciais se torna inadequada. Por isso, a comparação será feita em duas etapas: a primeira avaliando as membranas comerciais para o processo de pervaporação e a segunda avaliando outros processos utilizando membranas para remoção de corantes. As membranas confeccionadas apresentaram um fluxo variando de 1.6 a 2.4 kg·m⁻²·h⁻¹. Esses valores estão dentro da faixa de fluxo de permeado das membranas comerciais para pervaporação que possuem fluxos variando de 0.732 a 2.65 kg·m⁻²·h⁻¹ (112,142,143). Em outros processos que utilizam membranas o fluxo de permeado atinge valores superiores

(139,144,145), porém, a obstrução dos poros é apontada como desvantagem nesses métodos (146,147). Neste estudo a obstrução não parece ter ocorrido uma vez que o fluxo de permeado aumentou para quase todas as membranas (exceto M1) na presença de corante em relação a água deionizada. Para comprovação dessa hipótese, estudos com maior tempo de exposição devem ser realizados. Ao final do processo, por observação, a integridade da estrutura da membrana foi mantida. Este aspecto também pode ser avaliado em trabalhos futuros através de métodos científicos para determinar a possibilidade de reutilização da membrana.

Além do fluxo de permeado, a rejeição de cor é um parâmetro fundamental que deve ser considerado para determinar o desempenho de cada membrana. Para RB, todas as membranas apresentaram rejeição de cor de 100%. Para SS uma rejeição maior que $98,5 \pm 0,5$ % foi obtida para todas as membranas considerando o erro experimental. A curva de calibração para verificação da concentração de sal permeado encontra-se no **Apêndice A**.

6. Conclusão

Foi possível, a partir da blenda polimérica proposta (PU/PSf), confeccionar membranas com as características necessárias para a aplicação em escala laboratorial na recuperação de águas com efluentes têxteis simulados. As membranas obtidas foram classificadas como densas, o que contempla o primeiro requisito para a utilização de membranas no processo de PV. Mesmo com essa classificação, todas as membranas possuem uma parte porosa, sendo M0 a mais porosa e a menos tortuosa. Essa maior porosidade leva a uma menor condutividade térmica, o que resulta em um maior fluxo. Observou-se que a porosidade aumentou nas membranas tratadas apenas termicamente (M1 e M2), em relação a M0, e diminuiu novamente após o tratamento UV.

Todas as membranas apresentaram características hidrofílicas. M2 é a mais hidrofílica de todas considerando os resultados com água deionizada, enquanto que M3 é a menos hidrofílica de todas. O aumento do grau de inchamento das amostras M0 e M3, quando comparados os resultados de água deionizada com a solução de corante RB, indica a maior afinidade dessas membranas com o corante do que M1 e M2. Relacionando os resultados de ATR-FTIR, densidade, DSC e TGA, é possível concluir que a reação de fotoenxerto foi alcançada na amostra M3, resultante da fotoiniciação. A presença do fotoiniciador nas amostras M2 e M3 foi confirmada pelo aumento das etapas de decomposição nos resultados do TGA, bem como pela redução da temperatura de degradação relacionada ao fotoiniciador.

Para aplicação nos processos têxteis a temperatura de trabalho indicada é de $<50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as membranas produzidas apresentaram 100% de seletividade para RB e acima de $98,5 \pm 0,5\%$ para SS. A solução de corante RB foi usada para simular as águas residuais do processo têxtil. Com essa solução, M0 foi a membrana que apresentou o maior fluxo de permeado em relação à afinidade com a solução e também com a porosidade, enquanto M2 apresentou o menor fluxo de permeado. Em suma, nenhum dos tratamentos aplicados às membranas gerou uma mudança significativa para justificar a aplicação dos mesmos. Portanto, a membrana da blenda sem tratamentos (M0) é a melhor opção dentre as membranas estudadas.

Adicionalmente, no experimento com a solução salina, a importância do tamanho dos poros foi enfatizada, uma vez que a membrana com maior tamanho de poros apresentou o melhor resultado. Neste contexto, os resultados mostram que as membranas fabricadas são capazes de promover a recuperação de efluentes têxteis.

No entanto, para tornar a membrana comercialmente viável, trabalhos adicionais devem ser realizados. Assim, há a necessidade de avaliar outros fatores relacionados à aplicação no processo como, por exemplo, entupimento e vida-útil das membranas. Outro importante ponto a definir é o formato do módulo de suporte da membrana que pode ser estudado visando aumento de eficiência. Além disso, esse trabalho foi desenvolvido utilizando águas residuais simuladas, por isso, efluentes reais devem ser testados visando estudar outros poluentes não estudados aqui.

7. Referências bibliográficas

1. Samanta KK, Pandit P, Samanta P, Basak S. Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation [Internet]. *Water in Textiles and Fashion*. Elsevier Ltd.; 2019. 41–59 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102633-5.00003-8>
2. Vajnhandl S, Valh JV. The status of water reuse in European textile sector. *J Environ Manage* [Internet]. 2014;141:29–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.014>
3. Dasgupta J, Sikder J, Chakraborty S, Curcio S, Drioli E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *J Chem Pharm Sci* [Internet]. 2015;147:55–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>
4. Damtie MM, Kim B, Woo YC, Choi JS. Membrane distillation for industrial wastewater treatment: Studying the effects of membrane parameters on the wetting performance. *Chemosphere* [Internet]. 2018;206:793–801. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.070>
5. Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 [Internet]. 2011 p. 9. Available from: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-430-de-13-de-maio-de-2011/view#:~:text=Dispõe sobre as condições e,Nacional do Meio Ambiente-CONAMA>.
6. de Souza MM, Santos ASP. Água potável, água residuária e saneamento no Brasil e na Holanda no âmbito do Programa de Visitação Holandês - DVP: Dutch Visitors Programme. *Eng Sanit e Ambient*. 2016;21(2):387–95.
7. Fersi C, Gzara L, Dhahbi M. Treatment of textile effluents by membrane technologies. *Desalination*. 2005;185(1–3):399–409.
8. Liang CZ, Sun SP, Li FY, Ong YK, Chung TS. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J Memb Sci* [Internet]. 2014;469:306–15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>
9. Han G, Liang CZ, Chung TS, Weber M, Staudt C, Maletzko C. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. *Water Res* [Internet]. 2016;91:361–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.031>
10. Tehrani-Bagha AR, Mahmoodi NM, Menger FM. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* [Internet]. 2010;260(1–3):34–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004>
11. Chen SH, Yien Ting AS. Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by *Corioliopsis* sp. isolated from compost. *J Environ Manage* [Internet]. 2015;150:274–80. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.014>

12. Meng X, Liu G, Zhou J, Fu QS. Effects of redox mediators on azo dye decolorization by *Shewanella* algae under saline conditions. *Bioresour Technol* [Internet]. 2014;151:63–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.131>
13. Lade HS, Waghmode TR, Kadam AA, Govindwar SP. Enhanced biodegradation and detoxification of disperse azo dye Rubine GFL and textile industry effluent by defined fungal-bacterial consortium. *Int Biodeterior Biodegrad*. 2012;72:94–107.
14. Ge Q, Wang P, Wan C, Chung TS. Polyelectrolyte-promoted Forward Osmosis-Membrane Distillation (FO-MD) hybrid process for dye wastewater treatment. *Environ Sci Technol*. 2012;46(11):6236–43.
15. Woo YC, Kim SH, Shon HK, Tijing LD. Introduction: Membrane desalination today, past, and future [Internet]. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Desalination Systems: The Next Generation*. Elsevier Inc.; 2019. xxv–xlvi. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813551-8.00028-0>
16. Lotito AM, Fratino U, Mancini A, Bergna G, Di Iaconi C. Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater. *Int Biodeterior Biodegradation* [Internet]. 2012 Apr 1 [cited 2019 Feb 12];69:62–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512000182>
17. Lotito AM, Di Iaconi C, Fratino U, Mancini A, Bergna G. Sequencing batch biofilter granular reactor for textile wastewater treatment. *N Biotechnol* [Internet]. 2011 Dec 15 [cited 2019 Feb 12];29(1):9–16. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871678411000951>
18. Hube S, Eskafi M, Hrafnkelsdóttir KF, Bjarnadóttir B, Bjarnadóttir MÁ, Axelsdóttir S, et al. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. *Sci Total Environ*. 2020;710.
19. Ramlow H, Hugo V, Correa M, Antonio R, Machado F, Cristiane A, et al. Intensification of water reclamation from textile dyeing wastewater using thermal membrane technologies – Performance comparison of vacuum membrane distillation and thermopervaporation. *Chem Eng Process Process Intensif* [Internet]. 2019;(June):107695. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107695>
20. Kujawski W. Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection. *Polish J Environ Stud*. 2000;9(1):13–26.
21. Baker RW. *Membrane Technology and Applications*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.; 2004. 538 p.
22. Cunha VS, Paredes MLL, Borges CP, Habert AC, Nobrega R. Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: Experimental and modeling. *J Memb Sci*. 2002 Aug;206(1–2):277–90.
23. Cannilla C, Bonura G, Frusteri F. Potential of Pervaporation and Vapor Separation with Water Selective Membranes for an Optimized Production of Biofuels — A Review. *Catalysts*. 2017;7(6):29.
24. Mandal MK, Dutta S, Bhattacharya PK. Characterization of blended polymeric membranes for pervaporation of hydrazine hydrate. 2008;138:10–9.
25. Soloukipour S, Saljoughi E, Mousavi SM. PEBA / PVDF blend pervaporation membranes: preparation and performance. *Polym Adv Technol*. 2017;28:113–23.

26. Chern RT, Koros WJ, Hopfenberg HB, Stannett VT. Material Selection for Membrane-Based Gas Separations. In: ACS Symposium Series. ACS; 1985. p. 25–46.
27. Jyoti G, Keshav A, Anandkumar J. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. *J Eng* [Internet]. 2015;2015:24p. Available from: <https://doi.org/10.1155/2015/927068>
28. Deng L, Hägg M. Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm / PVA blend FSC membrane. *J Memb Sci* [Internet]. 2010;363(1–2):295–301. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.043>
29. Bilal M, Niazi K, Jahan Z, So S, Weiby Ø. Mechanical, thermal and swelling properties of phosphorylated nanocellulose fibrils / PVA nanocomposite membranes. *Carbohydr Polym*. 2017;177(March):258–68.
30. Bellincanta T, Poletto P, Thürmer MB, Duarte J, Toscan A, Zeni M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. *Polímeros* [Internet]. 2011;21(3):229–32. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000300012&lng=pt&tlng=pt
31. Malaisamy R, Mohan DR, Rajendran M. Polyurethane and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. *J Colloid Interface Sci*. 2002;254:129–40.
32. Fan Z, Wang Z, Sun N, Wang J, Wang S. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. 2008;320:363–71.
33. Bellobono IR, Muffato F, Ermondi C, Righetto L, Zeni M. Thermodynamic study of sorption of n-alkanes onto 5A zeolites immobilized in photosynthetic membranes. *J Memb Sci*. 1991;55:263–72.
34. Zeni M, Bellobono IR, Muffato F, Polissi A, Sell E. Photosynthetic membranes. VI. Characterization of ultrafiltration membranes prepared by photografting zeolite-epoxy-diacrylate resin composites onto cellulose. *J Membr Sci* 36. 1988;36:277–95.
35. Adams F V, Nxumalo EN, Krause RWM, Hoek EM V, Mamba BB. Preparation and characterization of polysulfone / B-cyclodextrin polyurethane composite nanofiltration membranes. *J Memb Sci* [Internet]. 2012;405–406:291–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.023>
36. Serban B, Bercu M, Voicu S, Mihaila M, Nechifor G, Cobianu C. Calixarene-doped polyaniline for applications in sensing. In: *Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*; 2006. p. 257–60.
37. Türgay O, Ersöz G, Atalay S, Forss J, Welandar U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2011 May 19 [cited 2019 Feb 12];79(1):26–33. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611001572>
38. Kapdan IK, Kargia F, McMullan G, Marchant R. Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*. *Enzyme Microb Technol* [Internet]. 2000 Mar 1 [cited 2019 Feb 12];26(5–6):381–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022999001684>
39. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci Total Environ*

- [Internet]. 2011 Sep 15 [cited 2019 Feb 12];409(20):4141–66. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009344>
40. Técnicas AB de N. ABNT NBR 10004. 2004. p. 77.
 41. Adinew B. Textile effluent treatment and decolorization techniques—a review. *Bulg J Sci Educ.* 2012;21(3):434–56.
 42. Yaseen DA, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review [Internet]. Vol. 16, *International Journal of Environmental Science and Technology*. Springer Berlin Heidelberg; 2019. 1193–1226 p. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
 43. World Trade Organization. World Trade Statistical Review. 2016; Available from: https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/wts2016_e/wts2016_e.pdf
 44. Augusto J, Pizzato G, Andrade MZ. Avaliação do tratamento de efluente de tingimento de poliéster através de processos de eletroflotação Evaluation of the treatment of polyester dye effluent through electroflotation processes. In Bento Gonçalves; 2018.
 45. Asghar A, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Challenges and recommendations for using membranes in wastewater-based microbial fuel cells for in situ Fenton oxidation for textile wastewater treatment. *Rev Chem Eng.* 2015;31(1):45–67.
 46. Beltrame LTC. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento [Internet]. Caracterização de Efluente têxtil e Proposta de Tratamento. 2000. Available from: <http://www2.eng.ufsc.br/teses/m126.pdf> http://www.intechopen.com/source/pdfs/22395/intech-textile_dyeing_wastewater_treatment.pdf <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.024> <http://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15866/1/LeocadiaT>
 47. Samchetshabam G, Hussan A, Choudhury TG. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. *Environ Ecol* [Internet]. 2017;(December):2349–53. Available from: https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/wts2016_e/wts2016_e.pdf
 48. Shao T. River in China turns red. CNN [Internet]. 2011; Available from: <https://edition.cnn.com/2011/12/16/world/asia/china-river-of-red/index.html>
 49. Giger W. The Rhine red , the fish dead — the 1986 Schweizerhalle disaster , a retrospect and long-term impact assessment. *Env Sci Pollut Res.* 2009;16:98–111.
 50. Mokhtar NM, Lau WJ, Goh PS. Effect of hydrophobicity degree on PVDF hollow fiber membranes for textile wastewater treatment using direct contact membrane distillation. *J Teknol (Sciences Eng.* 2013;65(4):77–81.
 51. Bhatnagar A, Jain AK. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. 2005;281:49–55.
 52. Foo KY, Hameed BH. Decontamination of textile wastewater via TiO₂ / activated carbon composite materials. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2010;159(2):130–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.002>
 53. Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium , kinetics , mechanism , and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. 2005;286:90–100.
 54. Qada EN El, Allen SJ, Walker GM. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon

produced from steam activated bituminous coal : A study of equilibrium adsorption isotherm. 2006;124(1385):103–10.

55. Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation / flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J Environ Manage* [Internet]. 2012;93(1):154–68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
56. Akbari A, Remigy JC, Aptel P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. 2002;41:601–9.
57. Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS. *Dyes and Pigments*. 2016.
58. International Textile Manufacturers. International cotton industry statistics. 2015;58.
59. Soares PA, Souza R, Soler J, Silva TFC V, Guelli SMA, Souza U, et al. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2017;172:450–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.036>
60. Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by *Moringa peregrina* ash. 2014;21(March):105–13.
61. Sigma Aldrich. Reactive Black 5 [Internet]. 2018. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=pt&region=BR>
62. Okada Y, Sugane A, Watanabe A, Morita Z. Color variations of anthraquinone and azo reactive dyes on cellulose caused by nitrogen oxides under wet conditions. 2008;76:53–63.
63. Miralles-Cuevas S, Oller I, Agüera A, Llorca M, Sánchez Pérez JA, Malato S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. *J Hazard Mater* [Internet]. 2017;323:442–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.013>
64. Yen HY. Energy consumption of treating textile wastewater for in-factory reuse by H₂O₂/UV process. *Desalin Water Treat*. 2016;57(23):10537–45.
65. Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J Environ Manage* [Internet]. 2009;90(8):2313–42. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
66. Chollom MN, Rathilal S, Pillay VL, Alfa D. The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*. 2015;41(3):398–405.
67. Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari D V., Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J Environ Manage* [Internet]. 2016;182:351–66. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
68. Kober PA. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J Am Chem Soc*. 1917;39(5):944–8.
69. Luis P. Pervaporation [Internet]. *Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance*. Elsevier Inc.; 2018. 71–102 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00003-4>
70. Basile A, Figoli A, Khayet M. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: Principles and applications. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. Elsevier Ltd; 2015. 1–459 p.

71. Silvestre WP, Livinalli NF, Baldasso C, Tessaro IC. Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. *Trends Food Sci Technol*. 2019;93(August):42–52.
72. Weschenfelder TA, Lantin P, Viegas MC, De Castilhos F, Scheer ADP. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. *J Food Eng*. 2015;159:57–65.
73. Wu JK, Ye CC, Zhang WH, Wang NX, Lee KR, An QF. Construction of well-arranged graphene oxide/polyelectrolyte complex nanoparticles membranes for pervaporation ethylene glycol dehydration. *J Memb Sci* [Internet]. 2019;577(December 2018):104–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.004>
74. Wang Q, Li N, Bolto B, Hoang M, Xie Z. Desalination by pervaporation: A review. *Desalination*. 2016;387:46–60.
75. Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation - 1st Edition [Internet]. [cited 2020 Sep 20]. Available from: <https://www.elsevier.com/books/polymer-nanocomposite-membranes-for-pervaporation/thomas/978-0-12-816785-4>
76. Laqbaqbi M, García-Payo MC, Khayet M, El Kharraz J, Chaouch M. Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2019;209(May 2018):815–25. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.031>
77. Kujawski W, Roszak R. Pervaporative removal of volatile organic compounds from multicomponent aqueous mixtures. *Sep Sci Technol*. 2002;37(15):3559–75.
78. Peters T, Kraume M. Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 2005;77(5):473–85.
79. Aneja AP. Bicomponent hollow fibers for pervaporation. *J Ind Text*. 2006;36(1):17–33.
80. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. *J Memb Sci*. 2004;241(1):1–21.
81. Shao P, Huang RYM. Polymeric membrane pervaporation. 2007;287:162–79.
82. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. Enschede: Kluwer Academic Publishers; 1996. 564 p.
83. HABERT AC, BORGES CP, NOBREGA R. Processos de separação com membranas. E-papers, editor. Rio de Janeiro; 2006.
84. Urtiaga AM, Gorri ED, Ruiz G, Ortiz I. Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams. *Sep Purif Technol*. 2001;22–23(September 1999):327–37.
85. Mandal S, Pangarkar VG. Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon. *J Memb Sci*. 2002;201(1–2):175–90.
86. Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* [Internet]. 2012;287:2–18. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>
87. Xie Z, Hoang M, Duong T, Ng D, Dao B, Gray S. Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation. *J Memb Sci* [Internet]. 2011;383(1–2):96–103. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.036>

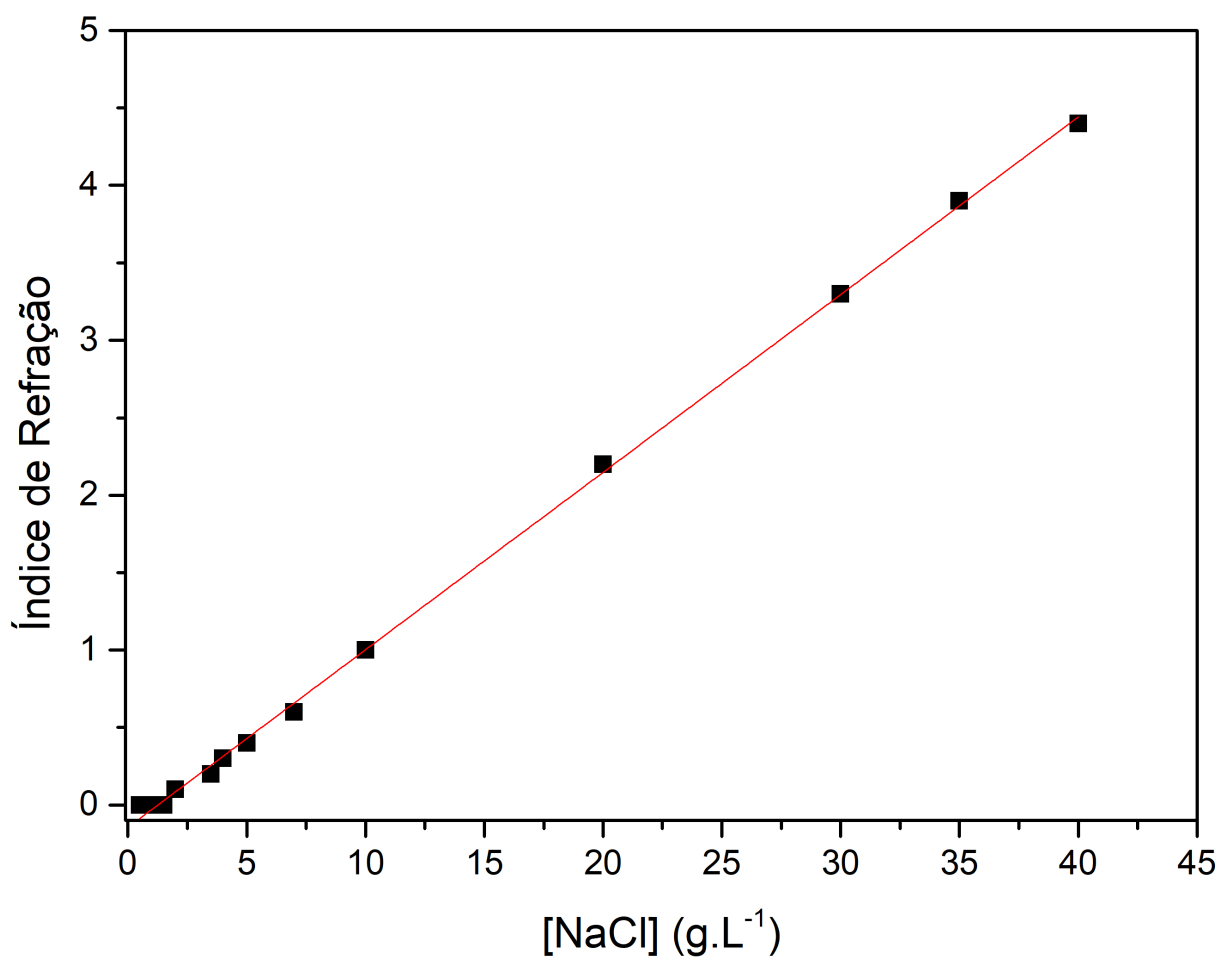
88. Satyanarayana S V., Bhattacharya PK. Pervaporation of hydrazine hydrate: Separation characteristics of membranes with hydrophilic to hydrophobic behaviour. *J Memb Sci.* 2004;238(1–2):103–15.
89. Castro-Muñoz R, González-Valdez J, Ahmad MZ. High-performance pervaporation chitosan-based membranes: New insights and perspectives. *Rev Chem Eng.* 2020;1–16.
90. Abdul Wahab MS, Rahman SA, Samah RA. Hydrophilic enhancement of Polysulfone membrane via Graphene Oxide embedded thin film nanocomposite for Isopropanol dehydration. *Vacuum* [Internet]. 2020;180(January):109569. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109569>
91. Goel V, Mandal UK. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by in-situ ferric chloride based redox polymerization of aniline-surface characteristics and flux analyses. *Korean J Chem Eng.* 2019;36(4):573–83.
92. K. S. Handbook of Industrial Membranes. Oxford, USA: Elsevier Advanced Tecnology; 1995.
93. Akindoyoa JO, Bega MDH, Ghazalia S, Islamb MR, Jeyaratnama N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* 2016;
94. Maartens A, Swart P, Jacobs EP. Membrane pretreatment: A method for reducing fouling by natural organic matter. *J Colloid Interface Sci.* 2000;221(2):137–42.
95. Young T, Huang J, Chuang W. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. *Eur Polym J.* 2002;38:63–72.
96. Rahimpour A, Madaeni SS, Amirinejad M, Mansourpanah Y, Zereshti S. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration. 2009;330:189–204.
97. Barzin J, Sadatnia B. Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents. 2008;325:92–7.
98. Carvalho RB De, Cristiano P. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. 2001;11:65–75.
99. Decker C. Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog Polym Sci.* 1996;21(4):593–650.
100. Yusof AHM, Ulbricht M. Effects of photo-initiation and monomer composition onto performance of graft-copolymer based membrane adsorbers. *Desalination.* 2006;200(1–3):462–3.
101. Yanagishita H, Kitamoto D, Ikegami T, Negishi H, Endo A, Haraya K, et al. Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure. *J Memb Sci.* 2002;203(1–2):191–9.
102. Chemicals CS, Segment CE. Ciba IRGACURE 651 Ciba IRGACURE 651. 2001. p. 2–4.
103. Philips. HPL-N 125 Lighting Datasheet [Internet]. 2019. p. 1–3. Available from: http://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp928052007395-pss-pt_br
104. ASTM D792 - 13 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative

- Density) of Plastics by Displacement [Internet]. [cited 2020 Jul 6]. Available from: <https://www.astm.org/Standards/D792>
105. Wang X, Zhang L, Sun D, An Q, Chen H. Formation mechanism and crystallization of poly (vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. *Desalination* [Internet]. 2009;236(1–3):170–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.064>
 106. Eykens L, De Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, Van Der Bruggen B. How to Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review [Internet]. Vol. 55, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society; 2016 [cited 2020 Jul 6]. p. 9333–43. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
 107. Yuan Y, Lee TR. *Contact Angle and Wetting Properties*. Springer Berlin Heidelberg; 2013.
 108. Li L, Sirkar KK. Influence of microporous membrane properties on the desalination performance in direct contact membrane distillation. *J Memb Sci* [Internet]. 2016 Sep 1 [cited 2020 Jul 6];513:280–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.015>
 109. Silva R de S, Ramlow H, Cavalcanti CDÁK, Valle R de CSC, Machado RAF, Marangoni C. Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2020;230(July 2019):115892. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115892>
 110. Hou D, Dai G, Fan H, Wang J, Zhao C, Huang H. Effects of calcium carbonate nanoparticles on the properties of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation. *Desalination* [Internet]. 2014;347:25–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.028>
 111. Pan Y, Hang Y, Zhao X, Liu G, Jin W. Optimizing separation performance and interfacial adhesion of PDMS/PVDF composite membranes for butanol recovery from aqueous solution. *J Memb Sci* [Internet]. 2019;579(March):210–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.008>
 112. Jiang LY, Chung TS, Rajagopalan R. Dehydration of alcohols by pervaporation through polyimide Matrimid® asymmetric hollow fibers with various modifications. *Chem Eng Sci*. 2008;63(1):204–16.
 113. Trifunović O, Trägårdh G. The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes. *J Memb Sci*. 2005;259(1–2):122–34.
 114. Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva I V., Geim AK. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science* (80-). 2012;335(6067):442–4.
 115. Lipnizki F, Olsson J, Wu P, Weis A, Trägårdh G, Field RW. Hydrophobic pervaporation: Influence of the support layer of composite membranes on the mass transfer. *Sep Sci Technol*. 2002;37(8):1747–70.
 116. Haynes W. Tukey's Test. In: *Encyclopedia of Systems Biology* [Internet]. Springer New York; 2013 [cited 2021 Mar 2]. p. 2303–4. Available from: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4419-9863-7_1212
 117. Alberti G, Narducci R, Di Vona ML, Giancola S. Annealing of nafion 1100 in the presence

- of an annealing agent: A powerful method for increasing ionomer working temperature in PEMFCs. *Fuel Cells*. 2013;13(1):42–7.
118. Luisa M, Vona D, Di D, Technologie S. Annealing of Polymer Membranes. *Encycl Membr*. 2015;
 119. Duthie X, Kentish S, Pas SJ, Hill AJ, Powell C, Nagai K, et al. Thermal Treatment of Dense Polyimide Membranes. *J Polym Sci Part B Polym Phys* [Internet]. 2008;46(18):1879–90. Available from: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0406218><http://dx.doi.org/10.1002/polb>
 120. Silverstein RM, Webster FX. *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*. 6th ed. John Wiley & Sons I, editor. New York, NY; 1996. 495 p.
 121. Lobo H, Bonilla JW. *Handbook of Plastics Analysis*. 1st editio. Marcel Dekker I, editor. New York, NY: CRC Press; 2003. 631 p.
 122. Amrollahi M, Mohamad GM, Kashcooli Y. Investigation of novel polyurethane elastomeric networks based on polybutadiene-ol / polypropyleneoxide mixture and their structure – properties relationship. *Mater Des* [Internet]. 2011;32(7):3933–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.039>
 123. DREA-TM-2001-073. Ft-ir study of poly(ether)urethanes. Technical Report. Recherche et développement pour la défense Canada. 2001.
 124. Coates J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Vol. 1, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.; 2000. 10815–10837 p.
 125. Wilhelm C, Gardette JL. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: Aliphatic poly(ether-urethane). *Polymer (Guildf)*. 1998;39(24):5973–80.
 126. Irusta L, Fernandez-Berridi MJ. Aromatic poly(ester-urethanes): Effect of the polyol molecular weight on the photochemical behaviour. *Polymer (Guildf)*. 2000;41(9):3297–302.
 127. Kaczmarek H, Gałka P, Szalla A. Atomic Force Microscopy Studies of Poly(methyl methacrylate) Doped with Photoinitiator. *J Appl Polym Sci*. 2011;123:2458–66.
 128. Somdee P, Lassú-Kuknyó T, Kónya C, Szabó T, Marossy K. Thermal analysis of polyurethane elastomers matrix with different chain extender contents for thermal conductive application. *J Therm Anal Calorim*. 2019;138(2):1003–10.
 129. Hiemenz PC, Lodge TP. *Polymer Chemistry*. 2nd Editio. CRC Press; 2007. 491–495 p.
 130. Dogruyol SK. Photo-DSC investigation of acetophenone type photoinitiators at different light intensities. *J Photopolym Sci Technol*. 2017;30(6):651–6.
 131. Schneider HA. Polymer class specificity of the glass temperature. *Polymer (Guildf)*. 2005;46(7):2230–7.
 132. Nam JE, Lee JK, Mauldin TC. Isothermal physical aging of thin PMMA films near the glass transition temperature. *Polym Bull*. 2010;65(8):825–35.
 133. Bennour S, Louzri F. Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide- co -Maleic Acid) Based Hydrogels . *Adv Chem*. 2014;2014:1–10.
 134. Awang N, Jaafar J, Ismail AF. Thermal stability and water content study of void-free electrospun SPEEK/Cloisite membrane for direct methanol fuel cell application. *Polymers (Basel)*. 2018;10(2).
 135. Ciba. *Photoinitiators for UV Curing Key Products Selection Guide* 2003. 2003;8.

136. Gałka P, Kowalonek J, Kaczmarek H. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. *J Therm Anal Calorim.* 2014;115(2):1387–94.
137. Molnár G, Botvay A, Pöpl L, Torkos K, Borossay J, Máthé Á, et al. Thermal degradation of chemically modified polysulfones. *Polym Degrad Stab.* 2005;89(3):410–7.
138. Criscuoli A, Zhong J, Figoli A, Carnevale MC, Huang R, Drioli E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Res [Internet].* 2008;42(20):5031–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.014>
139. Calabro V, Pantano G, Kang M, Molinari R, Drioli E. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination [Internet].* 1990 Aug 1 [cited 2019 Feb 12];78(2):257–77. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001191649080046E?via%3Dihub>
140. Ahmad NA, Leo CP, Ahmad AL, Ramli WKW. Membranes with great hydrophobicity: A review on preparation and characterization. *Sep Purif Rev [Internet].* 2015;44(2):109–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2013.848816>
141. Sedev R V., Petrov JG, Neumann AW. Effect of swelling of a polymer surface on advancing and receding contact angles. *J Colloid Interface Sci.* 1996;180(1):36–42.
142. Wang Y, Gruender M, Chung TS. Pervaporation dehydration of ethylene glycol through polybenzimidazole (PBI)-based membranes. 1. Membrane fabrication. *J Memb Sci [Internet].* 2010;363(1–2):149–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.024>
143. Alamaria AM, Nawawi MGM, Zamrud Z. Sago/PVA blend membranes for the recovery of ethyl acetate from water. *Arab J Chem [Internet].* 2019;12(8):2183–91. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.019>
144. An AK, Guo J, Jeong S, Lee EJ, Tabatabai SAA, Leiknes TO. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res [Internet].* 2016;103:362–71. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.060>
145. Mozia S, Tomaszewska M, Morawski AW. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Appl Catal B Environ.* 2005;59(1–2):131–7.
146. Kim HC, Shin J, Won S, Lee JY, Maeng SK, Song KG. Membrane distillation combined with an anaerobic moving bed biofilm reactor for treating municipal wastewater. *Water Res [Internet].* 2015;71:97–106. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.048>
147. Warsinger DM, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, Arafat HA, Lienhard V JH. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination [Internet].* 2015;356:294–313. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.031>

Apêndice A



Curva de calibração de índice de refração vs. concentração de NaCl.

Fonte: o autor.