

Heloisa Ramlow

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANA APLICADA AO
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia
Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cintia
Marangoni

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo
Antonio Francisco Machado

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Andrea
Cristiane Krause Bierhalz

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Ramlow, Heloisa

Destilação por membrana aplicada ao tratamento de
águas residuais da indústria têxtil / Heloisa
Ramlow ; orientadora, Cintia Marangoni,
coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado,
coorientador, Andrea Cristiane Krause Bierhalz,
2018.

145 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Destilação por membrana.
3. Efluente têxtil. 4. Corantes. 5. Reúso de água.
I. Marangoni, Cintia. II. Antonio Francisco
Machado, Ricardo. III. Cristiane Krause Bierhalz,
Andrea IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.
Título.

Heloisa Ramlow

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANA APLICADA AO
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 22 de fevereiro de 2018.

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Ricardo Antonio Francisco
Machado, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof.^a Andrea Cristiane Krause
Bierhalz, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Marco Di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. José Alexandre Borges Valle,
Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Dedico este trabalho a: Sara, Jorge,
Franz, Ruth, Servino e Henrique, meus
exemplos de amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade concedida e por me guiar nos momentos difíceis.

Aos meus pais, meus avós, meu irmão e meu namorado pela compreensão e pelos incentivos para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni, Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado e Prof.^a Dr.^a Andrea Cristiane Krause Bierhalz pelos conhecimentos compartilhados, pela estrutura concedida e pela confiança depositada ao longo deste período de trabalho.

À UFSC do Campus Blumenau pela estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho e, especialmente à Prof.^a Dr.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, aos técnicos Liliana e Henrique e aos colegas Carolina, Regilene e Victor Hugo pela ajuda concedida.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) pela estrutura concedida e, especialmente ao Américo, Deise e Susane, pela ajuda para as análises de MEV e EDX.

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos pela estrutura concedida e, especialmente ao Leandro pela ajuda para as análises de potencial zeta superficial e ângulo de contato superficial aparente.

Ao Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM) pela estrutura concedida e, especialmente à Débora e Giseli pela ajuda para as análises de ATR-FTIR.

À Capes pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os processos de Destilação por Membrana por Contato Direto (DMCD) e a Vácuo (DMV) foram aplicados ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil em escala laboratorial. A influência de classes de corantes reativos e dispersos com diferentes grupos cromógenos nas cores amarelo, vermelho, azul e preto e três águas residuais têxteis reais (água residual do tingimento na cor preta de poliéster, algodão e viscose e efluente têxtil do tanque de equalização) foi investigada. Foram testadas três membranas planas comerciais: poliamida (PA), politetrafluoretileno (PTFE) e polipropileno (PP). As membranas foram caracterizadas em termos de diâmetro médio dos poros, porosidade, espessura, hidrofobicidade, grau de absorção de líquido, potencial zeta superficial e morfologia superficial superior. Uma alta rejeição de cor ($> 95,9\%$) foi obtida e água foi recuperada no lado de permeação (fluxo final de permeado de até $24,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Uma aplicação efetiva do processo de DMCD ao tratamento da água residual do tingimento de algodão e viscose não foi possível devido à alta concentração de surfactantes, o que levou ao molhamento da membrana de PTFE. Os maiores fluxos de permeado foram obtidos com as membranas de PTFE e PP devido à alta porosidade, alta hidrofobicidade e baixo grau de absorção de líquido. O baixo fluxo de permeado observado com a membrana de PA ocorreu devido à estrutura densa da matriz polimérica. Um potencial zeta negativo na faixa de pH das soluções de alimentação foi obtido na superfície das membranas. Isso possibilitou melhores resultados de fluxo médio de permeado no processo de DMCD com os corantes reativos para as membranas de PTFE e PP, devido à repulsão entre os grupos aniônicos dos corantes e a superfície de cada membrana. Um aumento do fluxo final de permeado foi obtido com o processo de DMV aplicado a corante disperso (até $37,4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) devido à maior força motriz do que no processo de DMCD. Porém, o processo de DMCD apresentou uma menor tendência à deposição de corantes sobre a membrana, o que reduz o fenômeno de polarização por concentração. A presença de corantes depositados sobre a superfície das membranas foi detectada por meio de fotomicrografias, porém não foi observada uma alteração dos grupos funcionais dos polímeros. Nesse trabalho foi comprovada a potencialidade do processo de DM para o tratamento de águas residuais têxteis.

Palavras-chave: Corantes. Efluente têxtil. Reúso de água. Deposição de soluto. Membranas poliméricas.

ABSTRACT

Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) and Vacuum Membrane Distillation (VMD) processes were applied to wastewater treatment of the textile industry on laboratory scale. The influence of reactive and disperse dyes with different chromogen groups in yellow, red, blue and black colours and three real textile wastewaters (black dyeing wastewater of polyester, cotton and viscose and textile effluent from the equalization tank) was investigated. Three commercial flat sheet membranes were tested: polyamide (PA), polytetrafluoroethylene (PTFE) and polypropylene (PP). The membranes were characterized in terms of mean pore diameter, porosity, thickness, hydrophobicity, liquid absorption degree, surface zeta potential and top surface morphology. High colour rejection ($> 95.9\%$) was obtained and water was recovered at the permeation side (final permeate flux up to $24.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). An effective performance of DCMD for the treatment of dyeing wastewater of cotton and viscose was not possible due to high concentration of surfactants, which wetted the PTFE membrane. The higher permeate fluxes were obtained with the PTFE and PP membranes due to their high porosity, high hydrophobicity and low liquid absorption degree. The low permeate fluxes observed with the PA membrane occurred due to the dense structure of the polymer matrix. A negative zeta potential in the pH range of the feed solution was obtained on the membrane surfaces. This resulted in higher mean permeate fluxes with the PTFE and PP membranes with reactive dyes in the DCMD process due to the repulsion between the anionic groups of the dyes and the surface of each membrane. An increase of the final permeate flux was obtained with the disperse dye in VMD process (up to $37.4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) due to the higher driving force when compared to the DCMD process. Nevertheless, DCMD process showed a lower tendency for deposition of dye particles on the membrane, which reduces the phenomenon of concentration polarization. The presence of dyes deposited on the surface of the membranes was detected by photomicrographs, but no change was observed in the functional groups of the polymers. In this work the potential of MD process for the treatment of textile wastewaters has been proven.

Keywords: Dyes. Textile effluent. Water reuse. Solute deposition. Polymeric membranes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das unidades que compõe a estrutura de um corante reativo (CI 145).....	33
Figura 2	Etapas principais do processo têxtil de fibras de algodão com respectivos consumos de água e descargas de águas residuais.	36
Figura 3	Representação esquemática do processo de DM.....	38
Figura 4	Esquemas das configurações do processo de DM.....	40
Figura 5	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de membranas sintéticas.	41
Figura 6	Perfis de temperatura e de concentração através da membrana de DM (T_a e T_p são as temperaturas da alimentação e da permeação, $T_{a,m}$ e $T_{p,m}$ são as temperaturas da alimentação e permeação nas interfaces da membrana, $P_{a,m}$ e $P_{p,m}$ são as pressões de vapor da alimentação e permeação nas interfaces da membrana, C_a é a concentração de soluto da solução de alimentação, $C_{a,m}$ é a concentração de soluto da solução de alimentação na interface da membrana, J é o fluxo de permeado e Q é a quantidade de calor transferido através da membrana, respectivamente).....	44
Figura 7	Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.....	49
Figura 8	Ângulo de contato de uma gota de líquido sobre um material sólido poroso	51
Figura 9	Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho	63
Figura 10	Fórmulas estruturais planas dos corantes utilizados para os experimentos de DM (ilustradas utilizando o <i>software</i> ACD/ChemSketch 2016.2.2).....	67
Figura 11	Componentes do módulo de permeação e módulo fechado	68
Figura 12	Esquema do experimento de DMCD (ilustrado utilizando Microsoft Visio Professional 2016).....	77
Figura 13	Esquema do experimento de DMV (ilustrado utilizando Microsoft Visio Professional 2016).....	77
Figura 14	Gotas de água destilada, soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis sobre as superfícies das membranas.....	83
Figura 15	Grau de absorção de líquido a cada 0,5 h das membranas na presença de água destilada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$	84

Figura 16	Grau de absorção de líquido a cada 0,5 h da membrana de PTFE na presença de águas residuais têxteis a 60 °C	85
Figura 17	Potencial zeta superficial como função do pH das membranas de PA (-●-), PTFE (-*-) e PP (-■-)	86
Figura 18	Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PA geradas por MEV.	87
Figura 19	Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV.	87
Figura 20	Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PP geradas por MEV.	87
Figura 21	Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD aplicado ao tratamento de água destilada com as membranas de PA (-●-), PTFE (-*-) e PP (-■-) (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	89
Figura 22	Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes reativos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	91
Figura 23	Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes dispersos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	92
Figura 24	Rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes reativos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	94
Figura 25	Rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes dispersos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	95

Figura 26	Deposição de partículas de corante (em destaque como exemplo, corante AR) na superfície superior das membranas intactas e das membranas contaminadas após 3 h de processo de DCMD com fotomicrografias de MEV, sendo (a) PA, (b) PTFE e (c) PP 98
Figura 27	Espectro de ATR-FTIR das membranas intactas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP 100
Figura 28	Fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de água residual do tingimento na cor preta de poliéster com a membrana de PTFE e resultado visual: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 3 h de tratamento e (c) solução de alimentação após 3 h de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 104
Figura 29	Resultado visual da membrana e das soluções do processo de DMCD aplicado ao tratamento da água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscoso com a membrana de PTFE: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 10 min de tratamento e (c) solução de alimentação após 10 min de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 105
Figura 30	Fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de efluente têxtil do tanque de equalização com a membrana de PTFE e resultado visual: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 3 h de tratamento e (c) solução de alimentação após 3 h de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 107
Figura 31	Fluxo final de permeado e rejeição final de cor para água destilada e soluções sintéticas de corantes PR e PD ($30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nos processos de DMCD (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMV (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e vácuo médio no lado de permeação = -736 mmHg) 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação das classes de corantes têxteis.....	32
Tabela 2	Produtos químicos auxiliares mais utilizados durante o processo de tingimento.....	35
Tabela 3	Propriedades de membranas comerciais.....	46
Tabela 4	Visão geral das características otimizadas da membrana para o processo de DM.....	47
Tabela 5	Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.....	57
Tabela 6	Propriedades das membranas utilizadas no presente trabalho.....	64
Tabela 7	Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DM. ..	66
Tabela 8	Equipamentos e <i>softwares</i> utilizados nas análises e nos experimentos de DM.....	69
Tabela 9	Comprimentos de onda com absorvância máxima para os corantes utilizados nos experimentos de DM.....	75
Tabela 10	Porosidade volumétrica e espessura das membranas de PA, PTFE e PP.....	81
Tabela 11	Ângulos de contato superficiais aparentes (°) da água destilada, das soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis com a superfície das membranas intactas de PA, PTFE e PP.....	82
Tabela 12	Características das amostras de águas residuais têxteis....	103
Tabela 13	Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.....	111
Tabela 14	Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura de PSM convencionais aplicados ao tratamento de águas residuais têxteis.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Amarelo Disperso
AR	Amarelo Reativo
ATR-FTIR	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
ARTAV	Água Residual do Tingimento na cor preta de Algodão e Viscose
ARTP	Água Residual do Tingimento na cor preta de Poliéster
CI	<i>Colour Index Internatinal</i>
DM	Destilação por Membrana
DMCD	Destilação por Membrana por Contato Direto
DMGA	Destilação por Membrana com Gás de Arraste
DMLA	Destilação por Membrana com Lacuna de Ar
DMV	Destilação por Membrana a Vácuo
EDX	Espectroscopia de Dispersão de energia de raios-X
EG	Etilenoglicol
E-PH	Poli(vinilideno fluoridico-hexafluoropropeno)
E-PDMS	Poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) e polidimetilsiloxano
ETTE	Efluente Têxtil do Tanque de Equalização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Nanofiltração
PA	Poliamida
PD	Preto Disperso
PET	Poliéster
PP	Polipropileno
PR	Preto Reativo
PSM	Processos de Separação por Membrana
PSF	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
PVDF-C	Fluoreto de Polivinilideno Comercial
PVP	Polivinilpirrolidona
TD	Azul Disperso
TR	Azul Reativo
UF	Ultrafiltração
VD	Vermelho Disperso
VR	Vermelho Reativo

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Latino

A	Área efetiva da membrana	(m ²)
C	Concentração de soluto	(kg·m ⁻³)
G	Grau de absorção de líquido	(%)
IAC	Incremento do ângulo de contato superficial aparente	(%)
IJ	Incremento de fluxo médio de permeado	(%)
J	Fluxo de permeado	(kg·h ⁻¹ ·m ⁻²)
K	Coefficiente de transporte da membrana	(h·m ⁻¹)
M	Massa	(kg)
MM	Massa molar	(kg·kmol ⁻¹)
P	Pressão de vapor	(N·m ⁻²)
Q	Quantidade de calor transferida	(W·m ⁻²)
r	Raio do poro	(m)
R	Rejeição de cor	(%)
R*	Constante dos gases ideais	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
RM	Resistência à transferência de massa	(m·h ⁻¹)
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	(K)
v	Vazão volumétrica	(L·min ⁻¹)

Alfabeto Grego

Δ	Incremento ou variação	(-)
∇	Gradiente	(-)
ε	Porosidade volumétrica	(%)
λ	Comprimento de onda	(nm)
θ	Ângulo de contato	(rad)
ρ	Massa específica	(kg·m ⁻³)
γ	Tensão superficial do líquido	(N·m ⁻¹)

Subscritos e Sobrescritos

a	Solução de alimentação	
a,m	Solução de alimentação na interface da membrana	
ap	Aparente	
c	Contaminado	
e	Etanol	

ef	efetivo
final	Valor final
H ₂ O	Água
j	Componente j
j,m	Componente j na interface da membrana
m	Membrana
máx	Valor máximo
médio	Valor médio
n	Molhado
p	Solução de permeação
p,m	Solução de permeação na interface da membrana
s	Seco
t ₀	Tempo inicial
t	Tempo
u	Úmido
v	Intacto
vapor	Vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo Geral	29
1.1.2	Objetivos Específicos	29
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	31
2.1.1	Corantes e produtos químicos auxiliares do tingimento	32
2.1.2	Geração e tratamento de águas residuais têxteis	36
2.2	PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA.....	37
2.2.1	Configurações	39
2.2.2	Classificação das membranas	40
2.2.3	Módulos de permeação	42
2.2.4	Fenômenos de transferência envolvidos	42
2.2.4.1	Equilíbrio líquido-vapor	42
2.2.4.2	Transferência de massa e de calor	43
2.2.5	Materiais das membranas	46
2.2.6	Características das membranas	47
2.2.6.1	Diâmetro médio dos poros.....	48
2.2.6.2	Porosidade volumétrica.....	48
2.2.6.3	Espessura	48
2.2.6.4	Ângulo de contato superficial aparente.....	49
2.2.6.5	Grau de absorção de líquido	51
2.2.7	Fenômenos envolvidos	52
2.2.7.1	Polarização por concentração e por temperatura	52
2.2.7.2	<i>Fouling</i>	53
2.2.7.3	Molhamento	54

2.2.8	Condições operacionais	54
2.2.8.1	Temperatura de alimentação e de permeação	54
2.2.8.2	Vazão de alimentação e de permeação	54
2.2.8.3	Características da solução de alimentação.....	55
2.3	ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE DM APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS.....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	MATERIAIS	64
3.1.1	Membranas	64
3.1.2	Corantes.....	65
3.1.3	Construção da unidade experimental de DM.....	68
3.1.4	Equipamentos e <i>softwares</i> utilizados.....	69
3.2	MÉTODOS.....	70
3.2.1	Caracterização das membranas	70
3.2.1.1	Diâmetro médio dos poros e porosidade volumétrica	70
3.2.1.2	Espessura	71
3.2.1.3	Hidrofobicidade.....	71
3.2.1.4	Grau de absorção de líquido	72
3.2.1.5	Permeabilidade com água destilada.....	72
3.2.1.6	Potencial zeta superficial.....	73
3.2.1.7	Morfologia da superfície superior e composição da camada de deposição de soluto das membranas	73
3.2.2	Método colorimétrico para determinação da concentração de corante	75
3.2.3	Experimentos de DM.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS INTACTAS	81
4.1.1	Porosidade volumétrica e espessura.....	81

4.1.2	Hidrofobicidade	82
4.1.3	Grau de absorção de líquido	84
4.1.4	Potencial zeta superficial.....	86
4.1.5	Morfologia superficial superior	86
4.2	EXPERIMENTOS DE DMCD COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CORANTES	88
4.2.1	Avaliação das membranas.....	88
4.2.1.1	Fluxo de permeado com água destilada	88
4.2.1.2	Fluxo de permeado com soluções sintéticas de corantes	90
4.2.1.3	Rejeição de cor com soluções sintéticas de corantes	93
4.2.1.4	Análises das membranas contaminadas	96
4.2.2	Influência da classe do corante e grupo cromógeno	100
4.3	EXPERIMENTOS DE DMCD COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS	102
4.3.1	Água residual do tingimento na cor preta de poliéster.....	103
4.3.2	Água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscose	104
4.3.3	Efluente têxtil do tanque de equalização.....	107
4.4	EXPERIMENTOS DE DMV COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CORANTES	108
4.4.1	Desempenho com corante reativo e disperso.....	108
4.5	COMPARAÇÃO COM ESTUDOS DE DMCD E DMV PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS	110
4.6	POTENCIALIDADE DO PROCESSO DE DM COM RESULTADOS DE PSM CONVENCIONAIS APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS .	112
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	115
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A – Estruturas tridimensionais e tamanhos dos corantes utilizados nos experimentos de DM (ilustradas utilizando o <i>software</i> ACD/ChemSketch 2016.2.2).....	131

APÊNDICE B – Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%) dos processos de DMCD e DMV para as membranas de PA, PTFE e PP do presente trabalho.....	132
APÊNDICE C – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PA após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD.....	133
APÊNDICE D – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR, (i) PD, as águas residuais (j) ARTP, (k) ARTAV e (l) ETTE e após os experimentos do processo de DMV utilizando os corantes (m) PR e (n) PD.....	135
APÊNDICE E – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PP após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD.....	139
APÊNDICE F – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PA após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD.....	141
APÊNDICE G – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR, (i) PD, as águas residuais (j) ARTP, (k) ARTAV e (l) ETTE e após os experimentos do processo de DMV utilizando os corantes (m) PR e (n) PD.....	142
APÊNDICE H – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PP após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD	143
ANEXO A – Esquema do módulo da membrana (ilustrado por Hidrix Soluções Sustentáveis).....	144

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação da relação da sociedade com o meio ambiente fez com que vários segmentos adotassem medidas de controle quanto às poluições industriais. A escassez de água, a elevação do custo para sua captação e a legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes aumentaram significativamente a atenção com a sustentabilidade ambiental.

A indústria têxtil possui um destaque no mercado mundial. Em 2015 o valor das exportações mundiais de artigos têxteis totalizou US\$ 291 bilhões (WORLD TRADE ORGANISATION, 2016). Em 2014 a cadeia têxtil no Brasil produziu cerca de R\$ 126 bilhões, o que é equivalente a 5,6 % do valor total da produção da indústria brasileira de transformação (IEMI, 2016). O estado de Santa Catarina possui destaque no cenário nacional têxtil, já que em 2014 foram produzidos em torno de 465 mil toneladas de artigos têxteis, representando 21,3 % do total nacional (IEMI; SINTEX, 2015).

Apesar de ser um importante contribuinte para a economia, a indústria têxtil requer elevados volumes de água, corantes e diversos produtos químicos auxiliares ao longo de uma complexa cadeia produtiva. O Banco Mundial estima que cerca de 17-20 % da poluição da água industrial é devido ao segmento têxtil (KANT, 2012), sendo uma das principais fontes industriais de poluição de água em corpos d'água de superfície. A etapa de tingimento do beneficiamento têxtil é um dos que mais contribuem para a poluição do efluente têxtil final. Sob esta condição, a indústria têxtil não vai manter um desenvolvimento sustentável e necessita tratar suas águas residuais para sua a fim de atender a demanda de regulamentos cada vez mais rigorosos.

Os Processos de Separação por Membrana (PSM) têm surgido como alternativa aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais têxteis devido à evolução desta tecnologia e às vantagens associadas, como a simplicidade de operação e especificidade na separação. A tecnologia dos PSM pode ser utilizada para a recuperação de água, corantes e produtos químicos auxiliares. Uma das vantagens que apresentam em relação ao tratamento convencional de águas residuais têxteis é a não necessidade de utilização de produtos químicos. Já um dos fatores limitantes para a sua implantação na indústria têxtil é a redução de fluxo de permeado ao longo do tempo de operação devido ao fenômeno de deposição de solutos sobre a membrana, originando o *fouling* em processos de longa duração. Assim, o aprimoramento da permeabilidade

das membranas por meio de um alto fluxo de permeado com alta rejeição de soluto tornou-se de grande interesse entre os pesquisadores. Em geral, poucas pesquisas aplicadas ao tratamento de águas residuais têxteis vêm sendo realizadas para um melhor entendimento dos PSM não-isotérmicos se comparado aos PSM isotérmicos, como a ultrafiltração (UF) e a nanofiltração (NF). Entre os PSM não-isotérmicos, destaca-se o processo de Destilação por Membrana (DM) como um potencial candidato ao tratamento de águas residuais têxteis devido a resultados promissores de permeabilidade. Conforme pesquisas na base de dados Web of Science, no período de 2000 a 2017 existem 203, 145 e 10 trabalhos aplicando respectivamente os processos de NF, UF e DM para o tratamento de água residual têxtil. Isso comprova o baixo número de pesquisas realizadas para o desenvolvimento do processo de DM aplicado especificamente ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

O processo de DM pode ser operado a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição da solução e a uma pressão muito baixa. Além disso, o processo de DM pode aproveitar a energia calorífica fornecida pelas águas residuais do tingimento para o aquecimento da solução de alimentação, reduzindo custos. As águas residuais têxteis são geralmente descarregadas a 80-90 °C e, portanto, não há necessidade de energia térmica para aquecê-las no processo de DM (CRISCUOLI et al., 2008).

A maioria das publicações acadêmicas sobre o processo de DM está focada no processo de dessalinização para tratamento de água (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). Conforme pesquisas na base de dados Web of Science, no período de 2000 a 2017 existem 1455 e 10 trabalhos aplicando o processo de DM respectivamente para dessalinização e para o tratamento de água residual têxtil. Apesar do desenvolvimento importante já alcançado, novas pesquisas são fundamentais para permitir o tratamento especificamente de águas residuais têxteis pelo processo de DM.

Para o presente trabalho foi realizada uma pesquisa no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) aplicando o processo de DM ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Foram utilizadas soluções sintéticas de diferentes classes de corantes, grupos cromógenos nas cores amarelo, vermelho, azul e preto e membranas planas comerciais. Águas residuais têxteis reais também foram testadas. Além da contribuição no aprofundamento do conhecimento do processo de DM, destaca-se a contribuição deste trabalho no uso de soluções sintéticas contendo corantes dispersos, fato que ainda possui uma lacuna na literatura.

A potencialidade da tecnologia de DM para valorização das águas residuais da indústria têxtil por meio da recuperação e possível reúso de água e outros produtos químicos auxiliares, foram os aspectos motivadores para a realização do presente trabalho. Ainda, a existência do segundo maior polo têxtil brasileiro em Santa Catarina na região do Vale do Itajaí e a pequena quantidade de pesquisas relatadas na literatura também incentivaram a realização deste tema de pesquisa.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são descritos a seguir.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral aplicar o processo de destilação por membrana ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil utilizando membranas planas comerciais.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) Identificar as características necessárias para avaliação de três membranas planas comerciais (PA, PTFE e PP) no processo de DM aplicado ao tratamento de soluções sintéticas de corantes;
- b) Diferenciar o desempenho do processo de Destilação por Membrana por Contato Direto (DMCD) com soluções sintéticas de corantes reativos e dispersos e diferentes grupos cromógenos de quatro cores (amarelo, vermelho, azul e preto) em termos de fluxo de permeado e rejeição de cor;
- c) Investigar a possível influência de diferentes classes e grupos cromógenos de corantes em quatro cores (amarelo, vermelho, azul e preto) nos parâmetros de fluxo de permeado e rejeição de cor quando utilizado o processo de DMCD;
- d) Definir a melhor membrana entre as selecionadas para o processo de DMCD aplicado ao tratamento de soluções sintéticas de corantes;
- e) Determinar o comportamento do processo de DMCD em três águas residuais têxteis reais: água residual do tingimento na cor preta de poliéster, água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscose e efluente têxtil do tanque de equalização;

- f) Comparar o processo de Destilação por Membrana a Vácuo (DMV) com os melhores resultados obtidos no processo de DMCD aplicado ao tratamento de soluções sintéticas de corantes;
- g) Analisar as alterações das membranas após os experimentos de DM;
- h) Identificar o fenômeno de deposição de corantes sobre as membranas.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil, o processo de DM e o estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis. No Capítulo 3 são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados na caracterização das membranas e na obtenção dos dados experimentais. Os resultados obtidos pelas análises e experimentos realizados e sua discussão são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas nesta tese, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica composta por três itens principais:

- a) Indústria têxtil: apresenta-se uma visão geral sobre o processo têxtil, os corantes têxteis, os produtos químicos auxiliares utilizados durante o tingimento e a geração e tratamento de águas residuais;
- b) Processo de DM: apresenta-se a definição do processo de DM e suas características inerentes, como configurações, classificação das membranas, módulos de permeação, fenômenos de transferência envolvidos, materiais e características das membranas, fenômenos envolvidos e condições operacionais;
- c) Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis: descrevem-se os trabalhos reportados na literatura que investigaram o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Em 2016, a indústria brasileira foi considerada o quinto maior produtor têxtil no mundo (ABIT, 2017). No Brasil existem diversos polos regionais de produção de artigos têxteis, sendo os principais localizados nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Ceará e Santa Catarina. O estado de Santa Catarina concentra a sua produção no Vale do Itajaí e é o segundo maior polo produtor têxtil do Brasil (IEMI; SINTEX, 2015).

O processo têxtil é dividido em três etapas principais: fiação, tecelagem e acabamento. Nas etapas de fiação e tecelagem não há geração significativa de águas residuais. Durante o acabamento, o beneficiamento secundário é o conjunto de operações realizadas sobre o substrato têxtil visando fornecer-lhe coloração parcial (estampagem) ou total (tingimento). O tingimento é o processo de coloração dos substratos têxteis de forma homogênea, mediante a aplicação de corantes. Este processo pode ser realizado em máquinas de tingimento por esgotamento ou contínuas.

As matérias colorantes utilizadas nos processos de tingimento e estampagem são classificadas em dois grandes grupos: corantes e pigmentos. Os pigmentos são matérias insolúveis em água e fixam-se no substrato têxtil por meio de resinas sintéticas. Os corantes são as matérias-

primas coloridas, solúveis ou pouco solúveis em água, e que são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra por meio de interações físico-químicas durante o processo de tingimento (SALEM, 2010).

O processo de tingimento pode ser dividido em três etapas, nas quais ocorrem os seguintes processos de natureza físico-química: migração, adsorção e difusão/fixação do corante. Na primeira etapa, o corante migra do meio em que se encontra diluído para a superfície da fibra. Ao estabelecer-se o contato do corante com a fibra, inicia-se a sua adsorção pelas camadas superficiais do substrato têxtil. O corante adsorvido difunde-se para o interior da fibra e fixa-se nesta por meio de forças intramoleculares, como ligações covalentes, ou intermoleculares, como ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals.

2.1.1 Corantes e produtos químicos auxiliares do tingimento

Os corantes são classificados de diferentes formas. Na Tabela 1 é apresentada uma classificação das classes de corantes têxteis de acordo com o método de fixação à fibra têxtil.

Tabela 1 – Classificação das classes de corantes têxteis.

Classe	Características	Substratos	Grau de fixação (%)
Ácido	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	Lã, nylon, seda, couro	89-95
Básico	Solúvel em água, grupos funcionais catiônicos	Acrílico, nylon, poliéster	95-100
Direto	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	Fibras de celulose, viscose	70-95
Disperso	Baixa solubilidade em água	Poliéster, acetato, poliamida	90-100
Reativo	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	Fibras de celulose, viscose	50-90
Sulfúrico	Solúvel em água	Fibras de celulose, viscose	60-90
À cuba	Insolúveis em água	Fibras de celulose, viscose	80-95

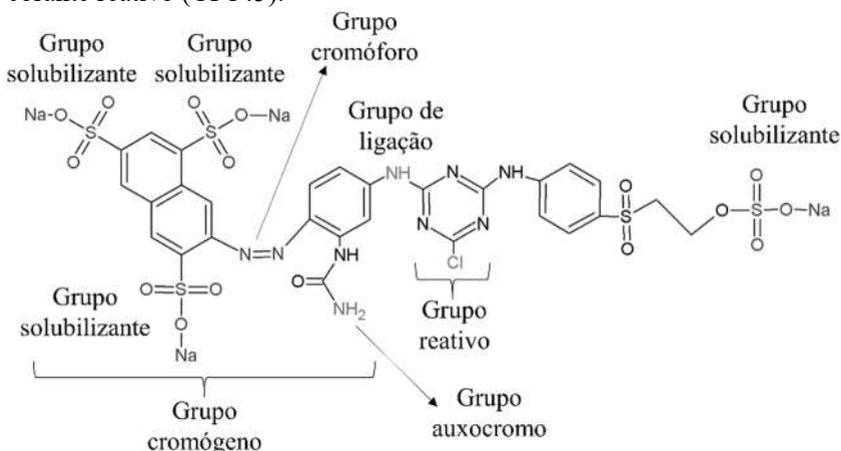
Fonte: Adaptado de Akbari, Remigy e Aptel (2002) e Lau e Ismail (2009).

A temperatura média de ebulição dos corantes é maior que 350 °C. Assim sendo, os corantes são substâncias não voláteis a temperatura ambiente e poderiam ser teoricamente separados de soluções aquosas no processo de DM. As fibras de algodão e de poliéster (PET) estão entre as mais consumidas pela indústria têxtil (ALAM; CHRISTOPHER, 2017) e geralmente são tingidas com corantes reativos e dispersos, respectivamente. Portanto, para o presente trabalho, foram selecionados corantes das classes reativos e dispersos. Dessa forma, também foram selecionadas águas residuais do tingimento de poliéster, algodão e viscose, ambas na cor preta, além de efluente têxtil do tanque de equalização.

O grau de fixação do corante à fibra têxtil varia com cada classe de corante e é função de vários fatores, tais como temperatura, pH, produtos químicos auxiliares e tempo. Os corantes reativos já são investigados em estudos de DM, possivelmente devido ao seu baixo grau de fixação em fibras têxteis, que ocorre devido à sua propensão em reagir com a hidroxila da água em vez da celulose da fibra de algodão (CHRISTIE, 2007). Ainda existe uma lacuna na literatura do processo de DM aplicado ao tratamento de soluções sintéticas contendo corantes dispersos.

Os corantes são identificados conforme o Índice Internacional de Cores, mais conhecido como *Colour Index International* (CI). Na Figura 1 é apresentada a representação das unidades que compõem a estrutura de um corante reativo.

Figura 1 – Representação das unidades que compõe a estrutura de um corante reativo (CI 145).



Fonte: Autor (2018).

Pode-se considerar que as moléculas de corantes contêm três componentes principais: grupo cromógeno, cromóforo e auxocromo. As cores dos corantes dependem fortemente da estrutura cromógeno-cromóforo-auxocromo. O cromógeno é um corpo aromático que contém o grupo cromóforo e auxocromo. O cromóforo é um grupo químico responsável pela aparência de cor nos corantes têxteis, sendo o grupo covalentemente insaturado responsável pela absorção na região UV ou visível. Alguns exemplos de cromóforos são: $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$, NO_2 , etc. (GÜRSES et al., 2016). O auxocromo é um grupo substituinte encontrado em um cromógeno que intensifica sua cor e proporciona qualidades tintoriais. Alguns exemplos de auxocromos são: amino, amino substituídos, carboxílicos e hidroxílicos (SALEM, 2010).

O método de aplicação do corante reativo baseia-se na reação do grupo reativo com o grupo funcional da fibra gerando uma ligação covalente sob influência do calor e do pH alcalino. Os grupos cromógenos mais comuns nos corantes reativos são azo, antraquinona e ftalocianina. Para auxiliar a solubilização em meio aquoso, as unidades de solubilização ($-SO_3Na$) dissociam-se em íons sulfonato e liberam o sódio na forma de cátion. Os grupos de ligação, como o imino ($-NH-$), são utilizados entre a unidade reativa e a unidade cromógena (ZOLLINGER, 1991).

A estrutura geral dos corantes dispersos é pequena, planar e não iônica, com grupos funcionais polares. Os grupos cromógenos mais comuns nos corantes dispersos são azo, metino, antraquinona e ftalocianina. O método de aplicação baseia-se em dispersões aquosas finas de corantes dispersos, que são aplicadas a alta pressão e temperatura. Durante o processo de tingimento, o corante disperso é lentamente precipitado na forma dispersa sobre o substrato têxtil pela adição de agentes dispersantes. O tamanho das partículas em dispersão é de 0,5-1 μm e, após estabilização da suspensão, 0,5-2 nm (DOLZAN, 2004). A solubilidade dos corantes dispersos é de poucos $mg \cdot L^{-1}$ em água fria (temperatura ambiente) e aumenta com a subida de temperatura, podendo alcançar bem mais que 100 $mg \cdot L^{-1}$ na temperatura de tingimento ($> 130 \text{ }^\circ C$) (SALEM, 2010).

Durante a etapa de tingimento, sob condições alcalinas o corante reativo pode reagir com a água em vez da celulose. A reação do grupo reativo do corante com a hidroxila da água é conhecida como hidrólise. Para reduzir a hidrólise dos corantes reativos, a temperatura e o tempo de tingimento, assim como a quantidade de álcali adicionada, devem ser os mais baixos possíveis. Como no presente trabalho foram utilizadas soluções sintéticas de corantes reativos, esses corantes não foram

utilizados na forma hidrolisada para fins de comparação com corantes dispersos. Os corantes dispersos não hidrolisam durante a etapa de tingimento devido à ausência de grupo reativo.

Além dos corantes, diversos produtos químicos auxiliares são normalmente adicionados ao processo de tingimento para melhoria do produto final. Esses produtos devem ser considerados para avaliação do processo de DM aplicado a águas residuais têxteis, pois podem modificar a membrana e, assim, o desempenho do processo de separação. Na Tabela 2 são apresentados os produtos químicos auxiliares mais utilizados durante o processo de tingimento.

Tabela 2 – Produtos químicos auxiliares mais utilizados durante o processo de tingimento.

Descrição	Composição	Função
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizante
Antiespumantes	Emulsões de silicone	Evita formação de espuma
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
<i>Carriers</i>	Organoclorados, metil naftaleno	Aumenta a absorção (fixação)
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não-iônicos	Amaciante, dispersantes de corantes
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardantes
Sequestrantes	EDTA Acrilatos	Evita que altos teores de metais na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos
Umectantes	Nonilfenol etoxilado	Homogeneização e hidrofilição do tecido

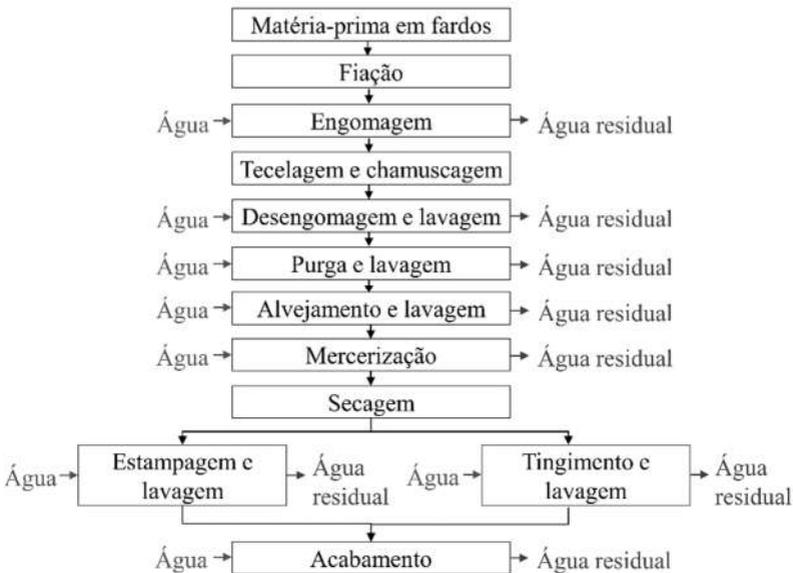
Fonte: Adaptado de Peres e Abrahão (1998), Beltrame (2000) e Salem (2010).

Durante o tingimento com corantes reativos são utilizados em maior concentração sais, bases, umectantes e surfactantes. Já para os corantes dispersos são utilizados principalmente agentes dispersantes (surfactantes aniônicos) e *carriers* em maior concentração.

2.1.2 Geração e tratamento de águas residuais têxteis

As indústrias têxteis consomem um volume significativo de água. Na Figura 2 são apresentadas as etapas principais do processo têxtil com fibras de algodão e consumos respectivos de água e descargas de águas residuais.

Figura 2 – Etapas principais do processo têxtil de fibras de algodão com respectivos consumos de água e descargas de águas residuais.



Fonte: Adaptado de Beltrame (2000).

Aproximadamente de 21-377 L de água são consumidos por kg de produto têxtil (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). Para a etapa de tingimento são utilizados aproximadamente 150 L de água por kg de produto têxtil (FONG'S EUROPE GMBH, 2017), confirmando a possibilidade de recuperação de água nessa etapa do processo para fins de reúso.

Os corantes têxteis e os produtos químicos auxiliares são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores altos de demanda química e bioquímica de oxigênio na água residual proveniente da etapa de tingimento. O tratamento convencional do efluente têxtil, baseado em operações de coagulação-precipitação, possui alta eficiência na remoção de cor. No entanto, apesar de atender às legislações para lançamento de efluentes, não permite o reúso da água residual tratada no processo têxtil.

As possibilidades de reúso de água e recuperação de corantes do processo de tingimento, gomas do processo de desengomagem e outros produtos químicos auxiliares vêm sendo cada vez mais estudadas pelos pesquisadores. O processo de DM é uma tecnologia possível de ser aplicada às diferentes etapas de processo da indústria têxtil, principalmente à etapa de tingimento, devido à possibilidade de aproveitamento da energia calorífica presente na água residual.

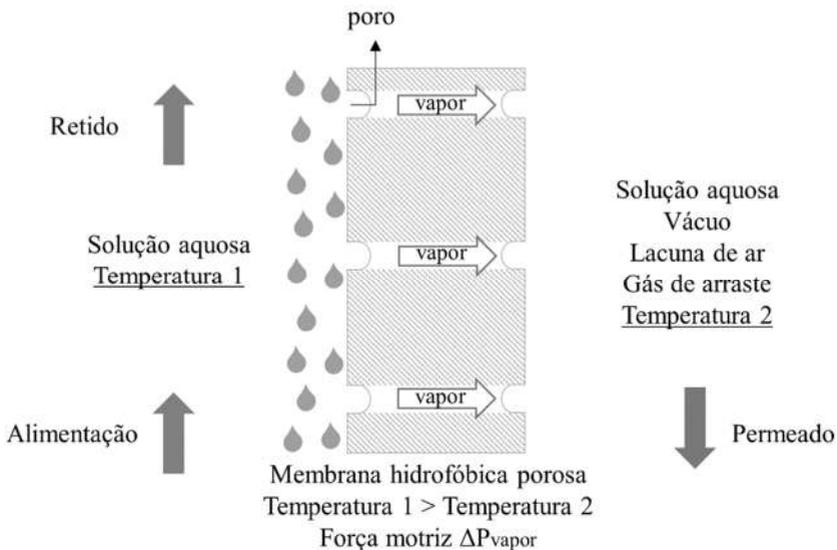
2.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

O processo de DM é um processo de separação conduzido termicamente em que apenas moléculas de vapor transferem-se através de uma membrana hidrofóbica porosa do lado de maior temperatura (alimentação/retido) e são recolhidas, após condensação, no lado de menor temperatura (permeação/destilado) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A diferença de temperatura nas superfícies da membrana induz uma diferença de pressão de vapor (ΔP_{vapor}) em ambos os lados da membrana, resultando em um fluxo de massa e de calor através desta. A natureza da força motriz e o caráter hidrofóbico da membrana rejeitam teoricamente 100 % dos solutos não voláteis (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015), como íons e macromoléculas. Já que as soluções de alimentação e de permeação são separadas por uma fase vapor, a diferença de pressão osmótica entre esses lados não afeta o processo (BUSH; VANNESTE; CATH, 2016). Na Figura 3 é apresentada uma representação esquemática do processo de DM. Destaca-se que para fins de ilustração, foram representados poros cilíndricos nas figuras.

No lado de alimentação o líquido escoar tangencialmente em contato direto com a superfície da membrana. A natureza hidrofóbica da membrana evita a penetração da solução nos poros, resultando em uma interface líquido-vapor na entrada de cada poro. Durante o processo de DM, a força motriz de diferença de pressão de vapor força as moléculas de vapor da solução de alimentação a permearem através dos poros da membrana, resultando em um fluxo de permeado. A outra fração da solução de alimentação é denominada fluxo retido e é composta por

solutos e solvente retidos pela membrana durante o processo de DM. No lado de permeação podem ser empregados diferentes métodos para a coleta do fluxo de permeado, como solução aquosa, vácuo, lacuna de ar e gás de arraste. O termo DM baseia-se no processo de destilação convencional, uma vez que ambas as tecnologias são baseadas no equilíbrio líquido-vapor para a separação e ambos exigem que calor latente seja fornecido à solução de alimentação para evaporação, somado ao uso de uma membrana hidrofóbica porosa.

Figura 3 – Representação esquemática do processo de DM.



Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

A DM foi patenteada por Bodell em 1963 e os primeiros documentos sobre essa tecnologia foram publicados durante a década de 60 (BODELL, 1963; FINDLEY, 1967; FINDLEY et al., 1969; WEYL, 1967). No entanto, o processo de DM não foi desenvolvido por muitos anos devido a questões econômicas desfavoráveis (ASHOOR et al., 2016). Um melhor entendimento dos princípios de transferência de massa e de calor e o desenvolvimento de novas membranas e módulos para o processo de DM foram realizados durante a década de 80 (ANDERSON; KJELLANDER; RODESJO, 1985; GORE, 1982; SCHNIEDER; VAN GASSEL, 1984), levando a maiores investigações do processo de DM nas duas últimas décadas (ORFI; LOUSSIF; DAVIES, 2016).

Após mais de 50 anos de desenvolvimento, o processo de DM ainda não é utilizado industrialmente (ANEESH et al., 2016). Apesar disso, em consequência das crescentes atividades de pesquisa realizadas em diversas áreas, o processo de DM tornou-se muito mais atraente devido à disponibilidade de melhores membranas e à possibilidade de utilizar fontes alternativas de energia. Além disso, novos regulamentos relacionados à sustentabilidade ambiental destacam ainda mais a importância de pesquisas do processo de DM (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015).

O processo de DM já é investigado para diversas aplicações, como por exemplo, tratamento de efluente (KIM et al., 2015; KIM; WOO; CHO, 2016; MOKHTAR et al., 2015a), recuperação de lítio de soluções aquosas (QUIST-JENSEN et al., 2016a), concentração de suco de laranja (QUIST-JENSEN et al., 2016b), concentração de soro de leite (KEZIA et al., 2015), dessalinização (ADHAM et al., 2013; CHUNG et al., 2016; GRYTA, 2016; WU et al., 2017), tratamento de água contaminada por arsênio (CRISCUOLI; BAFARO; DRIOLI, 2013; MANNA; PAL, 2016) e recuperação de etanol (TOMASZEWSKA; BIAŁOŃCZYK, 2016).

A seguir serão brevemente apresentados os principais tópicos relacionados ao processo de DM. Aspectos detalhados envolvendo o processo de DM podem ser encontrados em trabalhos recentes de Alkhudhiri, Darwish e Hilal (2012), Ashoor et al. (2016), Camacho et al. (2013), Hitsov et al. (2015), Khayet (2011), Shirazi et al. (2016), Susanto (2011), Tijjing et al. (2014), Wang e Chung (2015) e Zhang et al. (2015). Outra revisão clássica foi feita por Lawson e Lloyd (1997).

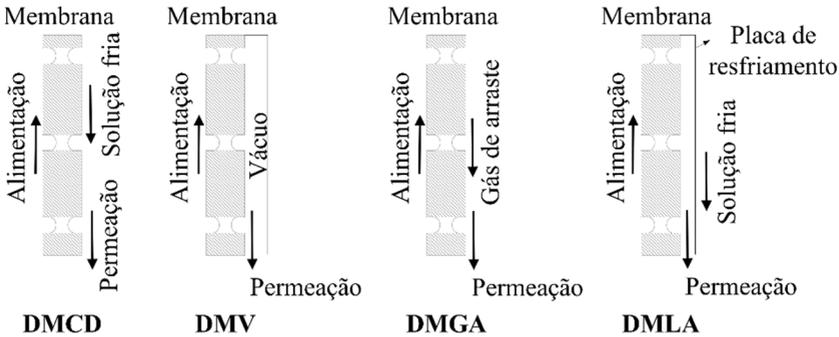
2.2.1 Configurações

O processo de DM é comumente classificado em quatro configurações dependendo dos métodos para induzir o gradiente de pressão de vapor através da membrana e para coletar os vapores transportados para o lado de permeação. São eles: DMCD, DMV, Destilação por Membrana com Gás de Arraste (DMGA) e Destilação por Membrana com Lacuna de Ar (DMLA). Na Figura 4 são apresentados os esquemas das configurações citadas.

No presente trabalho a configuração principal estudada é a DMCD. No processo de DMCD, a membrana está em contato direto somente com as fases líquidas, solução de alimentação de um lado e solução aquosa do outro. A condensação do vapor permeado através da membrana ocorre na interface líquido-vapor dentro do módulo no lado de permeação. Das quatro configurações, o processo de DMCD é a configuração mais

favorável devido à sua simplicidade, sem a necessidade de condensadores externos (ALKLAIBI; LIOR, 2005) e fluxo permeado mais estável do que os outros métodos (ANEESH et al., 2016). No entanto, há uma alta perda de calor por condução (EYKENS et al., 2016a).

Figura 4 – Esquemas das configurações do processo de DM.



Fonte: Adaptado de Aneesh et al. (2016).

Para fins de comparação, neste trabalho estudou-se também a configuração de DMV. No processo de DMV, o lado de permeação é mantido a uma pressão menor por uma bomba de vácuo para aumentar a diferença de pressão através da membrana (SUMMERS; ARAFAT; V, 2012). A condensação ocorre fora do módulo de permeação. Apesar da DMV resultar em maiores fluxos de permeado do que o processo de DMCD, este processo possui a desvantagem de maior risco de molhamento (ABU-ZEID et al., 2015).

2.2.2 Classificação das membranas

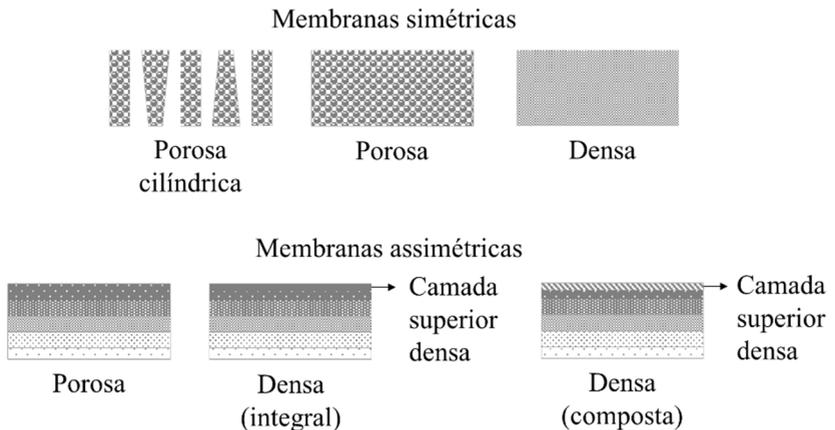
As membranas apresentam diferentes morfologias e porosidades em função das aplicações a que se destinam. As membranas podem ser classificadas de diferentes formas:

- (a) Quanto à natureza:
- i. Biológicas – membranas vivas e não vivas;
 - ii. Sintéticas – membranas orgânicas (poliméricas) e membranas inorgânicas (cerâmicas, metálicas).

- (b) Quanto à morfologia:
- i. Homogêneas – constituídas por um único material;
 - ii. Compostas ou heterogêneas – constituídas por mais de um material;
 - iii. Simétricas ou isotrópicas – apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;
 - iv. Assimétricas ou anisotrópicas – apresentam gradiente de porosidade e diâmetro dos poros na direção perpendicular à sua superfície.
- (c) Quanto à porosidade:
- i. Densas ou não-porosas – não há poros;
 - ii. Porosas.

Na Figura 5 é apresentada uma representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de membranas sintéticas.

Figura 5 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia e porosidade de membranas sintéticas.



Fonte: Adaptado de Mulder (1996).

Para a DM, a superfície da membrana, a sua morfologia e a sua porosidade são importantes para o desempenho do processo. Pelo menos

a superfície da membrana em contato com a solução de alimentação deve ser feita de um material hidrofóbico e a membrana deve ser porosa (KHAYET, 2011). Os valores otimizados de diâmetro médio dos poros e porosidade é de 0,1-1 μm e 80-90 % (EYKENS et al., 2016b, 2017).

2.2.3 Módulos de permeação

O módulo de permeação consiste em duas células colocadas face a face com a membrana e um suporte apropriado localizado no centro. O suporte no módulo de permeação é necessário para evitar a deflexão ou ruptura da membrana durante o processo de DM.

Vários módulos para acondicionamento da membrana, incluindo chapas (folha plana e moldura em espiral) e tubulares (tubulares, capilares e fibras ocas), têm sido testados em aplicações para o processo de DM. A estrutura do módulo está diretamente relacionada ao desempenho do processo de DM (ZHANG et al., 2015). A definição de um módulo é geralmente determinada por condições econômicas e operacionais (BET-MOUSHOUL et al., 2015). Além de oferecer a compacidade, um módulo apropriado deve minimizar o consumo de energia e fornecer altos valores de fluxo de permeado (ALI; MACEDONIO; DRIOLI, 2016). A maioria dos módulos em escala laboratorial são do tipo folha plana devido à sua versatilidade e simplicidade durante o processo de preparação (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.2.4 Fenômenos de transferência envolvidos

2.2.4.1 Equilíbrio líquido-vapor

O princípio de separação e seletividade no processo de DM é o equilíbrio líquido-vapor (MULDER, 1996), que é estabelecido nos poros da superfície da membrana. A pressão de vapor na superfície da membrana do lado de alimentação é maior do que o lado de permeação devido à diferença de temperatura. Assim a transferência de vapor através da membrana é conduzida pelo gradiente de pressão de vapor (LIU; WANG, 2013). A evaporação ocorre na interface da membrana no lado de alimentação e dentro dos poros existe apenas a fase vapor. O vapor difunde-se através dos poros da membrana e condensa na interface do lado de permeação da membrana.

A membrana não está diretamente envolvida na separação e age apenas como uma barreira entre as fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes

nessas fases. Além disso, a membrana também fornece uma resistência à transferência de massa, um mecanismo para transferência de calor por condução e atua como um contactor. Um contactor é um dispositivo que possibilita a transferência de massa de gás/líquido ou líquido/líquido sem dispersão de uma fase dentro de outra passando os fluidos em lados opostos de uma membrana microporosa (GABELMANA; HWANGB, 1999).

O fluxo de permeado aumenta exponencialmente com a temperatura. Esse fato é predito pela equação de Antoine, que expressa a relação entre a pressão de vapor como força motriz para o processo de DM e a temperatura da solução de alimentação. É aplicada para sistemas com baixa pressão e que se comportam idealmente. Na Equação 1 é apresentada a equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor do componente j na interface da membrana, $P_{j,m}$ (Pa).

$$P_{j,m} = \exp \left[A - \frac{B}{T_{j,m} + C} \right] \quad (1)$$

Sendo $T_{j,m}$ (K) a temperatura do componente j na interface da membrana. As constantes A , B e C estão disponíveis na literatura e para vapor d'água são, respectivamente, 8, 1731 e 233 (resultado de pressão de vapor em mmHg).

A presença de um soluto em água reduzirá a pressão de vapor da solução de acordo com a lei de Raoult. Neste caso, a pressão de vapor da solução de alimentação não depende apenas da pressão de vapor dos componentes individuais e suas frações molares, mas também da interação entre as moléculas das diferentes substâncias. Para aplicar a lei de Raoult a soluções não ideais, um fator de correção chamado coeficiente de atividade é aplicado para explicar a interação entre moléculas na fase líquida. Assim, a pressão de vapor corrigida é um produto da pressão de vapor saturada, a fração molar do componente volátil e o coeficiente de atividade.

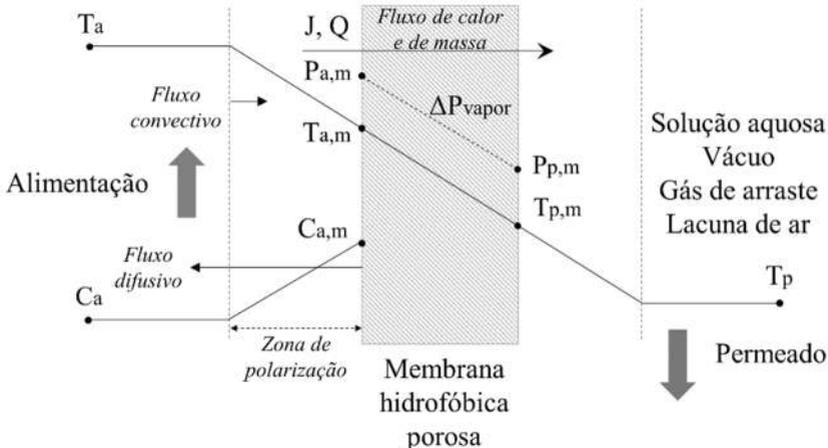
2.2.4.2 Transferência de massa e de calor

Durante o processo de DM, a diferença de temperatura entre os lados da membrana induz uma transferência de massa simultaneamente com uma transferência de calor, cujos mecanismos geralmente são dependentes das características da membrana. O calor é transferido com

as moléculas voláteis da solução de alimentação para a solução de permeação (ELEIWI et al., 2016) por meio da convecção, condução e calor latente de vaporização. O calor transferido por condução, seguindo a lei de Fourier, é considerado perda de calor por condução térmica através da membrana, o que reduz a eficiência energética e o fluxo de permeado.

As transferências de massa e de calor podem ser divididas em cinco regiões: alimentação, interface do lado de alimentação, membrana, interface do lado de permeação e permeação (ADNAN et al., 2012). Na Figura 6 são apresentados os perfis de temperatura e de concentração através de uma membrana hidrofóbica porosa. Como a evaporação depende das temperaturas e concentrações interfaciais na membrana, ambas as camadas limite térmicas e mássicas devem ser consideradas para descrever o processo global de transferência na membrana (MARTÍNEZ; RODRÍGUEZ-MAROTO, 2007).

Figura 6 – Perfis de temperatura e de concentração através da membrana de DM (T_a e T_p são as temperaturas da alimentação e da permeação, $T_{a,m}$ e $T_{p,m}$ são as temperaturas da alimentação e permeação nas interfaces da membrana, $P_{a,m}$ e $P_{p,m}$ são as pressões de vapor da alimentação e permeação nas interfaces da membrana, C_a é a concentração de soluto da solução de alimentação, $C_{a,m}$ é a concentração de soluto da solução de alimentação na interface da membrana, J é o fluxo de permeado e Q é a quantidade de calor transferido através da membrana, respectivamente).



Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Os solutos da solução de alimentação são levados à superfície da membrana por convecção. Devido ao aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana, pode ocorrer uma difusão dos solutos ao contrário do solvente que permeia a membrana (fluxo difusivo).

A taxa de transferência de massa através da membrana resulta em um aumento do fluxo no lado de permeação. A proporção desta taxa para a área da membrana é definida como fluxo de permeado. Na Equação 2 é apresentado o cálculo do fluxo de permeado, J ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

Sendo M a massa de permeado coletado (kg), A a área efetiva da membrana (m^2) e Δt o tempo total do processo (h). Na Equação 3 é apresentada a lei de Darcy, que estabelece que o fluxo de permeado é proporcional à diferença de pressão de vapor através da membrana (PAL; MANNA, 2010).

$$J = \frac{MM}{R^* \times T_m} \times RM_j \times \nabla P = K \times \nabla P \quad (3)$$

Sendo MM a massa molar do componente volátil j , R^* a constante dos gases, T_m a temperatura média da membrana, RM_j a resistência ao transporte de massa do componente j , ∇P o gradiente da pressão e K o coeficiente de transporte da membrana. A fim de se simplificar a equação, o gradiente de pressão só é avaliado ao longo da espessura da membrana, portanto ∇P torna-se a diferença de pressão de vapor através da membrana (∇P_{vapor}). Porém, ∇P_{vapor} depende tanto das temperaturas quanto das concentrações nas superfícies da membrana, que são diferentes das soluções devido às transferências simultâneas de calor e de massa. O coeficiente de transporte da membrana é função das características da membrana, das propriedades do permeado transferido e da temperatura e pressão da fase vapor dentro dos poros (BUSH; VANNESTE; CATH, 2016; PHATTARANAWIK; JIRARATANANON; FANE, 2003).

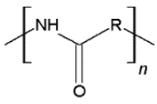
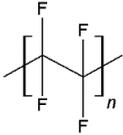
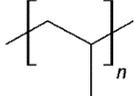
Vários modelos têm sido propostos na literatura para as transferências de calor e de massa no módulo e nas membranas do processo de DM (HITSOV et al., 2015). A modelagem matemática e modelos de fluidodinâmica computacional do processo de DM permitem uma visão efetiva do fenômeno como um todo (KARAM et al., 2016;

KARAM; LALEG-KIRATI, 2016; KATSANDRI, 2017; SWAMINATHAN et al., 2016). Ressalta-se que o presente trabalho não tem como objetivo a modelagem do processo de DM.

2.2.5 Materiais das membranas

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 DM. O polipropileno (PP) e o politetrafluoretileno (PTFE) são os materiais poliméricos mais utilizados em membranas do processo de DM, devido à sua natureza hidrofóbica, alta estabilidade térmica e baixa energia superficial (ADNAN et al., 2012; ALKLAIBI; LIOR, 2005). Destaca-se a possibilidade de uso de poliamida (PA), material comumente utilizado em membranas nos PSM convencionais e ainda não estudado para o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis conforme pesquisas realizadas na base de dados Web of Science e ScienceDirect até 2017. Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades das membranas utilizadas no presente trabalho.

Tabela 3 – Propriedades de membranas comerciais.

Material	Estrutura química	Energia superficial ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Estabilidade térmica	Estabilidade química
PA		0,043	0,10	Moderada	Boa
PTFE		0,009-0,020	0,25	Boa	Boa
PP		0,030	0,17	Boa	Boa

Fonte: Adaptado de Wang e Chung (2015), Van Krevelen e Hoftzyer (1976) e Yuan, Bourell e Diller (2011).

As características finais das membranas dependem do material e sua técnica de fabricação. A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente são fabricadas pela técnica da inversão de fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Recentemente pesquisas de novas membranas para o processo de DM têm sido realizadas, como por exemplo membranas de nanotubos de carbono (TIJING et al., 2016), de óxido de grafeno (BHADRA; ROY; MITRA, 2016), de materiais cerâmicos (WANG et al., 2017), de materiais compósitos (LIAO; WANG; FANE, 2014), membranas com superfícies omnifóbicas (LIN et al., 2014) e membranas com a incorporação de dióxido de titânio (BET-MOUSHOUL et al., 2015) e de óxido de ferro (LIU et al., 2016).

2.2.6 Características das membranas

Apesar da membrana atuar apenas como uma barreira física para manter a interface líquido-vapor na entrada dos poros, é importante considerar as suas características para o processo de DM. A permeabilidade de uma membrana no processo de DM é determinada por dois parâmetros: a sua seletividade e o fluxo de permeado através da membrana. Além da força motriz, a membrana é o principal fator que determina o desempenho do processo de DM e, por isso, possui requisitos específicos. Na Tabela 4 é apresentada uma visão geral das características otimizadas da membrana para o processo de DM.

Tabela 4 – Visão geral das características otimizadas da membrana para o processo de DM.

Característica da membrana	Recomendação
Diâmetro médio dos poros	0,1-1 μm
Porosidade volumétrica	80-90 %
Espessura	2-700 μm
Pressão de entrada de líquido	> 2,5 bar
Ângulo de contato superficial aparente (hidrofobicidade)	> 90°, o maior possível
Grau de absorção de líquido	O menor possível

Fonte: Adaptado de Eykens et al. (2016b, 2017).

Além dessas características, outros requisitos que a membrana deve possuir para aplicabilidade no processo de DM são: baixa tortuosidade, baixa condutividade térmica, superfície em contato com a solução de alimentação deve ser altamente resistente à deposição de

solutos, boa estabilidade térmica para aplicação a longo prazo, excelente resistência química a várias soluções de alimentação, bem como soluções de limpeza ácidas e básicas e capacidade de proporcionar um desempenho estável do processo de DM com longa vida útil (KHAYET, 2011). A seguir as principais características das membranas para o processo de DM são explicadas detalhadamente.

2.2.6.1 Diâmetro médio dos poros

A determinação do diâmetro médio dos poros e da sua distribuição é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas. O diâmetro dos poros deve variar de vários nanômetros a alguns micrômetros com uma distribuição estreita e uniforme para que o diâmetro máximo dos poros seja próximo ao diâmetro médio dos poros, evitando assim o risco de molhamento (KHAYET, 2011). Um baixo diâmetro médio dos poros pode diminuir o desempenho do processo de DM devido à baixa permeabilidade (KHAYET et al., 2006).

2.2.6.2 Porosidade volumétrica

A porosidade volumétrica é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana e possui maior influência no desempenho do processo de DM em comparação com o diâmetro médio dos poros (ADNAN et al., 2012). A porosidade do material homogêneo ou da camada hidrofóbica do material composto deve ser a maior possível, já que a permeabilidade da membrana é proporcional à porosidade (ADNAN et al., 2012; KHAYET, 2011), porém não deve comprometer as propriedades mecânicas da membrana. Uma membrana com maior porosidade proporciona um grande espaço de evaporação e, portanto, alto fluxo de permeado) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; CAMACHO et al., 2013). Fornece também alta resistência térmica, já que a condutividade térmica do ar aprisionado no espaço vazio da membrana é menor do que a da matriz da membrana (SUSANTO, 2011).

2.2.6.3 Espessura

Para o processo de DM é necessário um valor otimizado da espessura da membrana para maximizar a transferência de massa e minimizar a perda de calor através do material (KHAYET, 2011). Por um lado, uma menor espessura da membrana diminui a resistência à transferência de massa e leva a um fluxo maior de permeado. Por outro

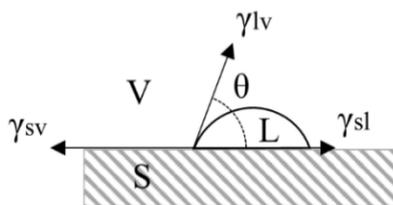
lado, à medida que a espessura da membrana diminui, as perdas de calor através da membrana aumentam, levando a uma menor força motriz e, conseqüentemente, a um menor fluxo de permeado (BONYADI; CHUNG, 2007).

Devido à baixa espessura das membranas planas, estas possuem baixa resistência mecânica e requerem suportes mais fortes como PP ou PET para facilidade de manuseio e durabilidade. Materiais suporte são macroporosos e podem bloquear alguns poros da membrana, reduzindo a porosidade. Além disso, os materiais suporte absorvem algum calor fornecido pela solução de alimentação, podendo aumentar assim a polarização por temperatura (ADNAN et al., 2012).

2.2.6.4 Ângulo de contato superficial aparente

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais. Na Figura 7 é apresentada uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S) com o vapor (V) como a terceira fase. O ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido em um ponto da linha de contato com o sólido é designado de ângulo de contato (θ) (REZZADORI, 2014).

Figura 7 – Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.



Fonte: Adaptado de Rezzadori (2014).

Na Equação 4 é apresentada a equação de Young que descreve o equilíbrio das forças que atuam na linha tripla onde se encontram simultaneamente a fase sólida, líquida e vapor considerando a superfície sólida lisa, plana, homogênea e não deformável.

$$\gamma_{lv} \times \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

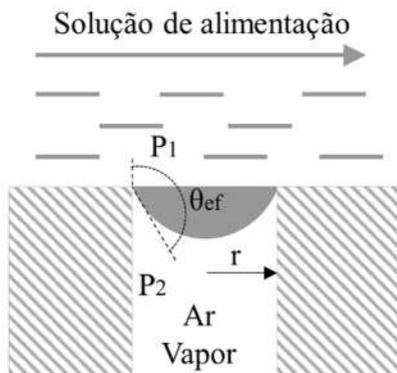
Sendo γ_{lv} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), γ_{sv} a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) e γ_{sl} a tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Caso a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido seja superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$), na equação de Young, $\cos(\theta)$ será positivo e o ângulo de contato será inferior a 90° . Nesta situação o líquido molha parcialmente o sólido, obtendo-se uma superfície hidrofílica. A situação inversa ($\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$) origina valores de $\cos(\theta)$ negativos, sendo que o ângulo de contato nesta situação será superior a 90° . Neste caso, o líquido não molha o sólido, obtendo-se uma superfície hidrofóbica (REZZADORI, 2014). Deste modo, o valor do ângulo de contato permite classificar a superfície da membrana quanto à sua molhabilidade.

A aplicabilidade da equação de Young a sistemas reais apresenta algumas limitações, devido ao afastamento das condições de equilíbrio e pelo fato das superfícies sólidas não serem em geral ideais. A medida do ângulo de contato com precisão é difícil, pois o processo de molhamento quando o líquido se espalha em uma superfície é afetado por alguns fatores, como a viscosidade do fluido, a rugosidade e heterogeneidade da superfície, a temperatura do fluido e o substrato, o volume da gota depositada e as interações específicas do fluido e da superfície (REZZADORI et al., 2015). Existem várias formas de avaliação do ângulo de contato (BERNARDIN et al., 1997; RÁCZ et al. 2014). Para o processo de DM, a hidrofobicidade da membrana pode ser avaliada em termos de ângulo de contato superficial aparente (θ_{ap}), devido à consideração da presença de rugosidade no material da membrana.

A capilaridade é um fenômeno natural da entrada de um líquido por um tubo muito fino, no caso, os poros da membrana. Na Equação 5 é apresentada a equação de Laplace-Young. A equação de Laplace-Young é uma lei da física que relaciona a variação de pressão na superfície que separa dois fluidos de distinta natureza com as forças de ligação molecular. Em um tubo de secção circular suficientemente estreita, a interface entre dois fluidos forma um menisco. Na Figura 8 é apresentado um desenho esquemático do ângulo de contato de uma gota de líquido sobre um material sólido poroso.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{2 \times \gamma \times \cos(\theta_{ef})}{r} \quad (5)$$

Figura 8 – Ângulo de contato de uma gota de líquido sobre um material sólido poroso.



Fonte: Adaptado de Rácz et al. (2014).

Sendo γ a tensão superficial do líquido ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), r o raio do poro (μm) e θ_{ef} o ângulo de contato efetivo da membrana (rad). A pressão de entrada de líquido é a pressão hidráulica mínima que deve ser aplicada na solução de alimentação antes que esta ultrapasse as forças hidrofóbicas da membrana e penetre nos seus poros. Ou seja, para o processo de DM, uma elevada pressão de entrada de líquido é necessária. É uma característica determinada experimentalmente por meio de análises com um porosímetro capilar ou por meio de modelos relatados na literatura que têm como base a equação de Laplace-Young. Está diretamente relacionada à concentração e à presença de solutos orgânicos na solução de alimentação, que geralmente reduzem a pressão de entrada de líquido (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.2.6.5 Grau de absorção de líquido

O parâmetro de absorção de líquido é definido como a habilidade do material da membrana absorver o líquido da solução de alimentação e é dependente da temperatura e das interações do líquido com o polímero da membrana. A absorção de líquido pela membrana ocorre devido ao fenômeno de capilaridade. As membranas absorvem o líquido por capilaridade preenchendo os seus poros. O transporte das moléculas líquidas em um material polimérico, imerso em um líquido, induz mudanças em sua massa. O grau de absorção de líquido pode ser determinado pelo método gravimétrico.

Além do fenômeno de absorção de líquido, também pode ocorrer o fenômeno de inchamento. O aumento do volume do polímero (expansão da rede polimérica) devido à sorção dos permeantes é denominado inchamento, facilitando o movimento dos permeantes pela matriz polimérica (RANDOVÁ et al., 2017). Esse fenômeno geralmente é avaliado em membranas densas, porém também pode ser avaliado por análise dimensional em membranas porosas.

2.2.7 Fenômenos envolvidos

A seguir são apresentados os fenômenos que ocorrem durante o processo de DM e que podem prejudicar o seu desempenho em termos de permeabilidade.

2.2.7.1 Polarização por concentração e por temperatura

Quando os componentes de uma solução permeiam seletivamente através de uma membrana, ocorre um aumento da concentração dos solutos na interface da membrana. Este aumento cria um gradiente de concentração, conhecido como polarização por concentração, que impulsiona a difusão de moléculas dos solutos a partir da superfície da membrana em direção à solução de alimentação, originando o processo de contradifusão (CHUNG et al., 2016), conforme já apresentado na Figura 6. Assim, a quantidade de solutos acumulada torna-se constante quando a taxa de contradifusão de soluto para a solução é igual à taxa na qual novos solutos são transportados para a interface da membrana pela solução de alimentação. A polarização por concentração favorece também o transporte do soluto através da membrana, contribuindo para a redução da seletividade do processo.

O fenômeno da polarização por temperatura faz com que as temperaturas nas superfícies da membrana difiram das temperaturas das soluções. Dessa forma, as temperaturas nas interfaces da membrana são menores do que as temperaturas das soluções. Isso reduz a força motriz do processo de DM e, conseqüente sua eficiência energética, diminuindo assim o fluxo de permeado (MARTÍNEZ-DÍEZ; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, 1999). O efeito da polarização por temperatura é mais pronunciado do que o por concentração no processo de DM. Os efeitos da polarização podem ser minimizados criando turbulência sob altas vazões de alimentação e de permeação ou instalação de promotores de turbulência no módulo (PAL; MANNA, 2010).

2.2.7.2 *Fouling*

O fenômeno de *fouling* tem origem da deposição de solutos sobre a superfície e/ou dentro dos poros da membrana, podendo reduzir o fluxo de permeado. Compreende a deposição por acúmulo, por precipitação e as bioincrustações (HILDEBRAND, 2010). A deposição por acúmulo ocorre devido à adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana, entupimento dos poros por partículas em suspensão e deposição de material em suspensão. A deposição por precipitação ocorre devido à precipitação de compostos solúveis presentes na solução de alimentação quando estas atingem o limite de solubilidade. As bioincrustações ocorrem devido ao acúmulo de material orgânico na superfície da membrana que resulta na formação de biofilmes.

Como o processo de DM envolve diferentes fenômenos de transporte, a natureza do *fouling* é diferente dos PSM convencionais (GOH et al., 2016). Por exemplo, o fenômeno de *fouling* se torna mais significativo no tratamento de soluções contendo moléculas que tendem a adsorver na superfície da membrana. A camada inicial de *fouling* pode ser associada à adsorção de moléculas na superfície hidrofóbica da membrana. Esta camada tenderá a acumular mais moléculas de solutos na superfície da membrana e, assim, uma camada espessa de solutos pode ficar estabelecida em condições de alto fluxo convectivo. A adsorção inicial de solutos na superfície da membrana seguida pela acumulação adicional da camada espessa de solutos pode diminuir o fluxo de permeado devido ao aumento da resistência à transferência de massa e de calor. A membrana do processo de DM é menos propensa ao *fouling*, uma vez que o fluxo de massa por convecção através dos poros é minimizado (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015). Ao contrário do fenômeno de polarização, o *fouling* é caracterizado como um declínio irreversível do fluxo de permeado devido à ocorrência de interações entre a membrana e o soluto.

A formação de *fouling* aumenta os custos operacionais devido à maior demanda de energia elétrica, diminuição dos intervalos entre as limpezas e redução significativa do tempo de vida útil da membrana (KIM et al., 2015; WARSINGER et al., 2015). Atualmente, o pré-tratamento da solução de alimentação e limpezas físicas e/ou químicas periódicas da membrana são as principais técnicas para controlar o *fouling*.

2.2.7.3 Molhamento

As membranas tornam-se gradualmente menos hidrofóbicas durante o processo de DM, tornando-se cada vez mais propensas ao fenômeno de molhamento, também conhecido como *wetting* (GUILLEN-BURRIEZA et al., 2016). O molhamento dos poros da membrana resultará em um fluxo de líquido do lado de alimentação para o lado de permeação através dos poros molhados, deteriorando substancialmente a qualidade do permeado (XIE et al., 2016). Uma vez que um poro foi molhado, a membrana deve ser completamente seca e limpa para que possa novamente suportar uma interface líquido-vapor.

O molhamento da membrana pode ocorrer em três condições: (1) a pressão hidráulica excede a pressão de entrada de líquido da membrana, (2) a presença de surfactantes que reduzem a tensão superficial do líquido da solução de alimentação e (3) a deposição de solutos altera a hidrofobicidade da superfície da membrana (CAMACHO et al., 2013).

2.2.8 Condições operacionais

Além do design do módulo e das características da membrana, outros parâmetros de interesse são as condições termodinâmicas do sistema (MULDER, 1996). Para o processo de DMV, o fluxo de permeado aumenta com o aumento da pressão de vácuo no lado de permeação (CHIAM; SARBATLY, 2014; LI; TIAN, 2009). A seguir, as principais condições operacionais do processo de DMCD são brevemente descritas.

2.2.8.1 Temperatura de alimentação e de permeação

A temperatura de alimentação possui uma grande influência no fluxo de permeado. Conforme a equação de Antoine, a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura. Entretanto, o aumento da temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e da solução de alimentação. Já o aumento da temperatura no lado de permeação resulta em menor fluxo de permeado devido à diminuição da força motriz através da membrana.

2.2.8.2 Vazão de alimentação e de permeação

Um aumento da vazão aumenta o coeficiente de transferência de calor no lado de alimentação e de permeação. À medida que o coeficiente

de transferência de calor aumenta, a temperatura na superfície da membrana se aproxima da temperatura da solução de alimentação e de permeação e, conseqüentemente, a força motriz aumenta. Ou seja, um regime de escoamento turbulento é indicado para obter uma maior permeabilidade (EL-BOURAWI et al., 2006).

2.2.8.3 Características da solução de alimentação

O aumento da concentração da solução de alimentação diminui o fluxo de permeado devido à diminuição da pressão de vapor como resultado da diminuição do coeficiente de atividade. Há também um aumento da polarização por concentração. Apesar disso, o processo de DM pode ser aplicado ao tratamento de soluções altamente concentradas com solutos não voláteis sem sofrer grande queda de fluxo de permeado (EL-BOURAWI et al., 2006).

2.3 ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE DM APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

O estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis foi investigado. A maioria das publicações acadêmicas sobre o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis está focada na configuração de DMCD (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017).

Pesquisas na literatura realizadas até o ano de 2017 na base de dados Web of Science e ScienceDirect indicam que para o tratamento de águas residuais têxteis há vinte e três publicações acadêmicas focadas no processo de DMCD (AN et al., 2016, 2017; CALABRO et al., 1990; CALABRO; DRIOLI; MATERA, 1991; DOW et al., 2017; GE et al., 2012; GRZECHULSKA-DAMSZEL; MOZIA; MORAWSKI, 2010; HUO et al., 2013; LIN et al., 2015; MOKHTAR et al., 2015a, 2015b, 2015c, 2016, 2014; MOKHTAR; LAU; ISMAIL, 2014; MOKHTAR; LAU; GOH, 2013; MOZIA et al., 2009a, 2009b, 2010; MOZIA; MORAWSKI, 2006; MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005, 2006, 2007) e apenas três publicações acadêmicas focadas no processo de DMV (BANAT; AL-ASHEH; QTAISHAT, 2005; CRISCUOLI et al., 2008; QU et al., 2014). Ramlow, Machado e Marangoni (2017) realizaram uma revisão completa do processo de DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Na Tabela 5 é apresentada uma visão geral do estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis. São

apresentados os melhores resultados de cada estudo. As pesquisas na literatura foram realizadas até o ano de 2017 na base de dados Web of Science e ScienceDirect.

Para as configurações de DMCD e DMV, a maioria das publicações utilizaram membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e PP com módulos capilares e de fibra oca. O diâmetro médio dos poros varia de 0,088-0,52 μm , sendo o valor de 0,20 μm o mais reportado. A porosidade da membrana varia de 40,00-87,84 %, o ângulo de contato superficial aparente de 68-155° e a espessura da membrana de 98-1500 μm .

A maioria das publicações acadêmicas utilizou soluções sintéticas como modelo das águas residuais têxteis com uma concentração de 10-5000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As classes de corantes têxteis mais estudadas estão na seguinte ordem: corantes ácidos > corantes reativos > corantes básicos > corantes diretos. Há apenas três estudos que utilizaram água residual têxtil real. As publicações acadêmicas abordaram uma velocidade/vazão de alimentação de 0,016-0,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ /0,5-4,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma velocidade/vazão de permeação de 0,002-0,18 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ /0,2-3,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas de alimentação e de permeação variam respectivamente de 45-90 °C e 15-35 °C.

Compostos inorgânicos, orgânicos ou ainda de origem biológica aderidos à membrana aumentam o risco de molhamento. Provavelmente devido a esse problema, a maioria das publicações sobre o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis limitou seus experimentos a tempos curtos de operação e utilizou apenas um corante com baixa concentração na solução de alimentação.

Tabela 5 – Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

		(continua)		
Material da membrana	Diâmetro médio dos poros (μm) e porosidade (%)	Classe do corante da solução de alimentação	Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%)	Referência
DMCD				
PTFE	0,50 e N/A	Efluente industrial	2,0 e N/A	Dow et al. (2017)
PVDF-C; E-PH; E-PDMS	0,45; 0,52; 0,49 e 72,11; 87,28; 87,84	Corantes básicos e ácidos	14,0-20,0;	An et al. (2017)
			23,0-29,5; 23,0-29,5 e 96,5-100,0	
PVDF + nanocompósito	0,088 e 83,70	Efluente industrial	15,0 e 72,0-89,0	Mokhtar et al. (2016)
PVDF 0,22; PVDF 0,45; PTFE	0,22; 0,45; 0,20 e 69,24; 72,11; 84,32	Corantes básicos e ácidos	14,5-18,5;	An et al. (2016)
			15,5-18,5; 24,0-29,5 e 96,5-100,0	
PTFE + agarose	0,20 e 85,00	Efluente industrial	21,0 e N/A	Lin et al. (2015)
PVDF + nanocompósito	0,088 e 83,70	Corante ácido, básico, direto e reativos	12,4 e 99,9	Mokhtar et al. (2015b)
PVDF	0,15 e 73,18	Corante reativo	9,8 e 99,9	Mokhtar, Lau e Ismail (2015)

Tabela 5 – Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Material da membrana	Diâmetro médio dos poros (μm) e porosidade (%)	Classe do corante da solução de alimentação	Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%)	Referência
PVDF-EG; PVDF-PVP	0,15; 0,17 e N/A	Corante reativo	9,8 e 99,9	Mokhtar et al. (2015a)
PVDF12; PVDF15; PVDF18	0,14; 0,10; 0,09 e 78,08; 75,86; 70,77	Corante reativo	5,8 e 99,8	Mokhtar, Lau e Ismail (2014)
PVDF + nanocompósito	0,088 e 83,70	Corante reativo	10,0 e 100,0	Mokhtar et al. (2014)
PVDF-EG; PVDF-PVP	0,15; 0,17 e N/A	Corante reativo	9,8; 8,4 e 99,6-99,9	Mokhtar, Lau e Goh (2013)
PTFE	0,45 e 80,00	Corante ácido	11,0 e 100,0	Huo et al. (2013)
PVDF	0,28 e 78,80	Corante ácido	N/A e N/A	Ge et al. (2012)
PP	0,20 e N/A	Corantes ácidos e direto	12,6 e 100,0	Mozia et al. (2010)
PP	0,20 e N/A	Corante ácido	12,6 e N/A	Mozia et al. (2009a)
PP	0,20 e N/A	Corante ácido	14,0 e 100,0	Mozia et al. (2009b)

(continua)

Tabela 5 – Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Material da membrana	Diâmetro médio dos poros (μm) e porosidade (%)	Classe do corante da solução de alimentação	Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%)	Referência
PP	N/A e N/A	Corantes ácidos e direto	N/A e 100,0	Grzechulska-Damszel, Mozia e Morawski (2010)
PP	N/A e N/A	Corantes ácidos e direto	14,2 e 40,0-100,0	Mozia, Tomaszewska e Morawski (2007)
PP	0,20 e N/A	Corante ácido	14,0 e 100,0	Mozia, Tomaszewska e Morawski (2006)
PP	0,20 e N/A	Corante ácido	14,0 e 100,0	Mozia e Morawski (2006)
PP	0,20 e N/A	Corante ácido	16,7 e 100,0	Mozia, Tomaszewska e Morawski (2005)
PP	0,45 e 70,00	Corantes reativos	0,4; 0,4 e 100,0	Calabro, Drioli e Matera (1991)

(continua)

Tabela 5 – Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Material da membrana	Diâmetro médio dos poros (μm) e porosidade (%)	Classe do corante da solução de alimentação	Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%)	Referência	(conclusão)
					DMV
PP	N/A e N/A	Corantes reativos	16,3; 15,8; 13,8 e 100,0	Calabro et al. (1990)	
PP	0,2 e 40-45	Corante reativo	5,7 e 100,0	Qu et al. (2014)	
PP	0,2 e 75	Corantes reativos, à cuba, ácido e básico	26,5 e 100,0	Criscuoli et al. (2008)	
PP	0,2 e N/A	Corante básico	4,8 e 100,0	Banat, Al-Asheh e Qtaishat (2005)	

Fonte: Autor (2018).

Para o processo de DMCD utilizando soluções sintéticas de corantes, o melhor resultado foi obtido por An et al. (2016, 2017) no tratamento do corante vermelho ácido 18 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os autores obtiveram um fluxo médio de permeado igual a $29,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e rejeição de cor igual a 100,0 %. Foi utilizado um módulo de folha plana e uma membrana de poli(flúoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) e polidimetilsiloxano, com um diâmetro médio dos poros igual a $0,49 \mu\text{m}$, porosidade igual a 87,84 % e ângulo de contato superficial aparente igual a 155° . Entre corantes da classe reativo, o melhor resultado foi obtido por Calabro et al. (1990) com um fluxo médio de permeado igual a $16,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e rejeição de cor igual a 100,0 %. Os autores utilizaram uma membrana de PP com módulo de fibra-oca e não apresentaram informações de diâmetro médio dos poros, porosidade e ângulo de contato superficial aparente da membrana. Mokhtar et al. (2015b) estudaram o tratamento do corante preto reativo CI 20505 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os autores obtiveram um fluxo médio de permeado igual a $9,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e rejeição de cor igual a 99,9 %. Foi utilizado um módulo de fibra oca e uma membrana de PVDF e nanocompósito, que possui um diâmetro médio dos poros igual a $0,088 \mu\text{m}$, porosidade igual a 83,70 % e ângulo de contato superficial aparente igual a 98° . Destaca-se novamente que existe uma lacuna na literatura para o processo de DMCD aplicado a soluções sintéticas contendo corantes dispersos.

Para o processo de DMCD utilizando água residual têxtil, o melhor resultado foi obtido por Lin et al. (2015) no tratamento de água residual do tingimento de poliéster com um fluxo médio de permeado igual a $21,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Os autores utilizaram um módulo de folha plana com uma membrana de PTFE com uma camada de agarose incorporada à superfície da membrana e que possui um diâmetro médio dos poros igual a $0,20 \mu\text{m}$, porosidade igual a 85,00 % e ângulo de contato superficial aparente igual a 127° .

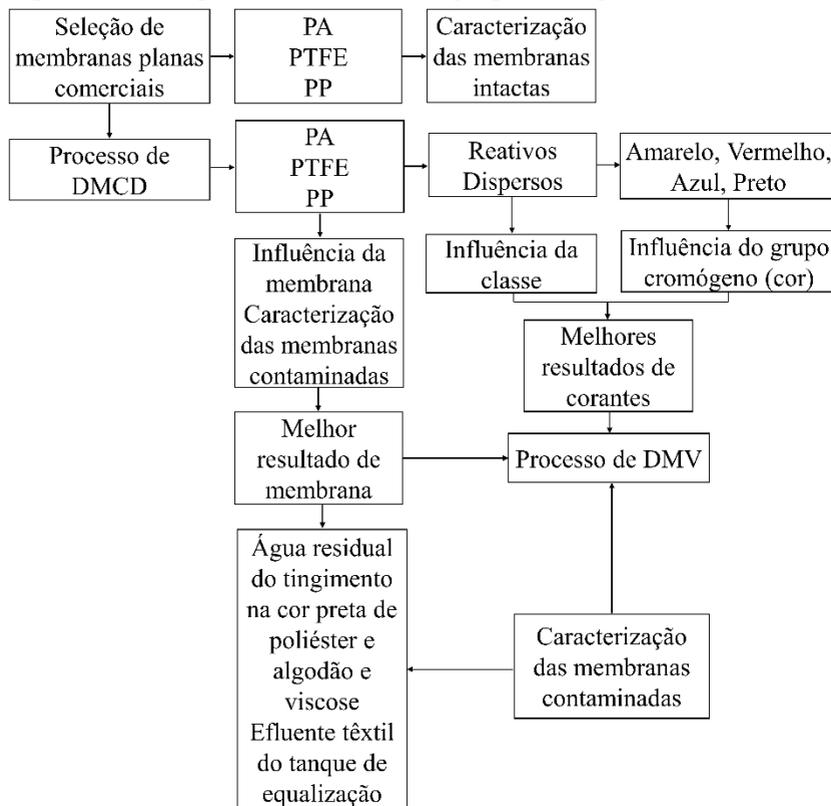
Para o processo de DMV utilizando soluções sintéticas de corantes, o melhor resultado foi obtido por Criscuoli et al. (2008) no tratamento do corante preto reativo CI 20505 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os autores obtiveram um fluxo final de permeado igual a $26,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e rejeição final de cor igual a 100,0 %. Os autores utilizaram um módulo de fibra oca com uma membrana de PP, que possui um diâmetro médio dos poros igual a $0,20 \mu\text{m}$ e porosidade igual a 75,00 %. Conforme pesquisas na literatura na base de dados Web of Science e ScienceDirect até o ano de 2017, não há relatado o processo de DMV aplicado a águas residuais têxteis reais. A faixa de fluxos de permeado relatados por cada estudo é atribuída a diferenças nas condições operacionais (temperatura, composição da

solução de alimentação, configuração), projeto do módulo e características da membrana. Assim, mais estudos são necessários para comparar os processos de DMCD e DMV, além de diferentes classes e grupos cromógenos (cores) de corantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados nos experimentos para avaliar o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis. Na Figura 9 é apresentado um fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.

Figura 9 – Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.



Fonte: Autor (2018).

Os experimentos de DM foram realizados no LABMAM do Departamento de Engenharias da UFSC no Campus Blumenau.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para os experimentos de DM e análises são apresentados a seguir.

3.1.1 Membranas

Os experimentos de DMCD foram conduzidos utilizando três diferentes membranas planas comerciais: PA (NF-90 DOW FILMTECTM Membranes), PTFE (PTFE023001 Sterlitech Corporation) e PP (PP023001 Sterlitech Corporation). Para os experimentos de DMV foi utilizada a membrana que apresentou os melhores resultados com as soluções sintéticas de corantes reativos e dispersos nos experimentos de DMCD. As membranas foram selecionadas com base na literatura, disponibilidade de material, fornecedor, módulo e questões econômicas. Ressalta-se que o presente trabalho não teve como objetivo a fabricação de membranas para o processo de DM. Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades dessas membranas conforme informações dos fornecedores e da literatura.

Tabela 6 – Propriedades das membranas utilizadas no presente trabalho.

	PA	PTFE	PP
Material da camada ativa	Mistura de PA aromática e alifática ¹	PTFE	PP
Material suporte	PET	PP	Não há
Tamanho do poro da camada ativa (µm)	0,00068 ²	0,20	0,22
Porosidade (%)	17,10 ³	65,00-85,00	65,00-85,00

Fonte: Adaptado de ¹Dow Chemical Company (2017); ²Nghiem e Hawkes (2007) e Sert et al. (2016) e ³Hilal et al. (2005).

A membrana de PA é heterogênea, assimétrica e possui um suporte macroporoso de PET, uma camada microporosa de polisulfona (PSF) (espessura igual a 0,015 µm) e uma camada ativa nanoporosa de PA (espessura igual a 218 ± 40 nm) (DOW CHEMICAL COMPANY, 2017; SIMON et al., 2013). A membrana de PTFE é heterogênea, simétrica (camada ativa) e possui um suporte macroporoso de PP. Os suportes possuem poros na escala macro que proporcionam grandes áreas para a

transferência de vapor d'água para o lado de permeação. A membrana de PP é homogênea, simétrica e não possui material suporte.

3.1.2 Corantes

Para avaliar como as estruturas complexas de corantes têxteis influenciam no processo de DMCD, foram testados corantes têxteis da mesma cor, porém de classes distintas: quatro corantes reativos e quatro corantes dispersos nas cores amarelo, vermelho, azul e preto. Estas cores foram selecionadas pois formam a quadricromia básica de todas as cores na indústria têxtil, conhecido como sistema de cores CMYK (ciano, magenta, amarelo e preto). Para o processo de DMV foram utilizados os dois corantes que apresentaram os melhores resultados com o processo de DMCD.

Como grupos cromógenos, os corantes Amarelo Reativo (AR), Amarelo Disperso (AD) e Vermelho Reativo (VR) possuem monoazo; o corante Vermelho Disperso (VD) possui ormeloxifeno; o corante Azul Reativo (TR) possui ftalocianina; o corante Azul Disperso (TD) possui antraquinona e o corante Preto Reativo (PR) possui diazo em sua estrutura molecular. O corante Preto Disperso (PD) é uma mistura de outros corantes que não foram informados pelo fornecedor. Todos os corantes foram fornecidos pela Color Brasil Importação e Exportação Ltda., com exceção do corante PR, que foi fornecido pela Aupicor Química Ltda.

No presente trabalho foi utilizada uma concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante na solução de alimentação, que seria semelhante ao da água residual da etapa de tingimento (MOKHTAR et al., 2015b). Cada corante foi dissolvido em água destilada para produzir uma solução de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que foi diretamente utilizada nos experimentos de DM.

Na Tabela 7 são apresentados os dados dos corantes utilizados no presente trabalho. Na Figura 10 são apresentadas as fórmulas estruturais planas desses corantes. No Apêndice A são apresentadas as estruturas tridimensionais e tamanhos dos corantes. A massa molar dos oito corantes varia de 361,74-1136,31 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o pH de 7,71-9,84.

Para avaliar o tratamento de águas residuais da indústria têxtil, foram selecionadas três amostras: Água Residual do Tingimento na cor preta de Poliéster (ARTP), Água Residual do Tingimento na cor preta de Algodão e Viscose (ARTAV) e Efluente Têxtil do Tanque de Equalização (ETTE). Os testes foram realizados com a membrana que apresentou os melhores resultados com as soluções sintéticas de corantes.

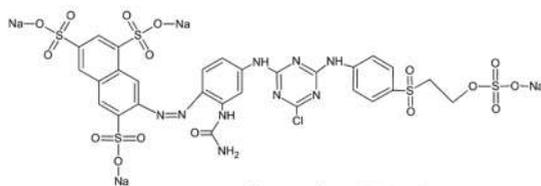
Tabela 7 – Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DM.

Corante	Fórmula	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Carga	pH ¹
AR Color-supra AC-2R (CI 145)	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅	1026,25	-4	9,84
AD Colorpes 4GN 200% (CI 211)	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₅ O ₄	361,74	-	8,12
VR Color-supra AC-5BL (CI 195)	C ₃₁ H ₁₉ ClN ₇ Na ₅ O ₁₉ S ₆	1136,31	-5	7,83
VD brilhante FG (CI 277)	C ₂₃ H ₁₉ N ₅ O	381,43	-	7,77
TR Colorsupra AC Ultra (CI 21)	C ₄₀ H ₂₅ CuN ₉ O ₁₄ S ₅	1079,55	-2	9,22
TD Colorpes GL 200% (CI 60)	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₅	379,37	-	7,71
PR Tiafix RBL 133% (CI 20505)	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	991,82	-4	7,83
PD EX-SF 300%	Mistura	-	-	8,06

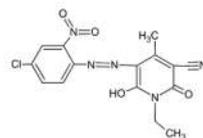
¹Medido de uma solução de 30 mg·L⁻¹ a 60°C.

Fonte: Autor (2018).

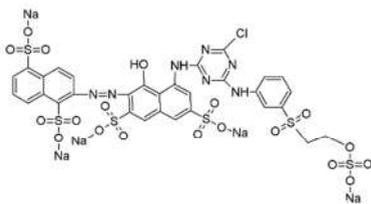
Figura 10 – Fórmulas estruturais planas dos corantes utilizados para os experimentos de DM (ilustradas utilizando o *software* ACD/ChemSketch 2016.2.2).



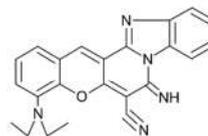
Amarelo reativo CI 145



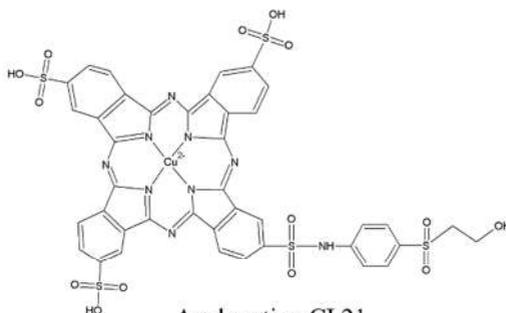
Amarelo disperso CI 211



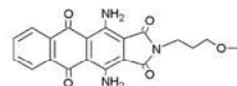
Vermelho reativo CI 195



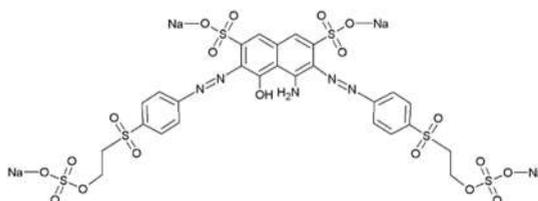
Vermelho disperso CI 277



Azul reativo CI 21



Azul disperso CI 60



Preto reativo CI 20505

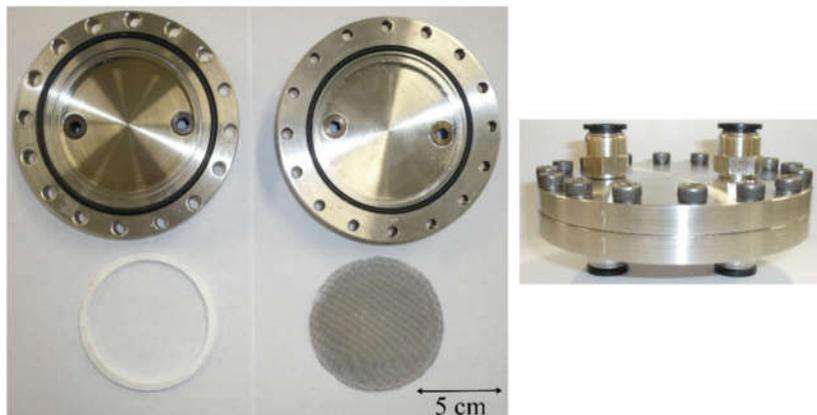
Fonte: Autor (2018).

As amostras de águas residuais têxteis foram cedidas por uma empresa têxtil da região de Blumenau. Conforme informações fornecidas pela empresa, essa indústria têxtil tece e beneficia malhas e tecidos de poliamida ($270 \text{ ton}\cdot\text{mês}^{-1}$), poliéster ($100 \text{ ton}\cdot\text{mês}^{-1}$) e algodão e viscose ($180 \text{ ton}\cdot\text{mês}^{-1}$). Atualmente a empresa descarrega cerca de $80 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de águas residuais têxteis (DALPONTE, 2017). As amostras das águas residuais têxteis foram mantidas a $6 \text{ }^\circ\text{C}$ para preservar suas características originais. Não foi realizado nenhum processo de pré-tratamento e as amostras das águas residuais têxteis foram utilizadas diretamente no processo de DMCD.

3.1.3 Construção da unidade experimental de DM

A unidade experimental de DM foi construída para os experimentos e é composta pelo módulo de folha plana, um reservatório de alimentação, um reservatório de permeado, uma bomba centrífuga (marca Texius modelo TBHWS-RN), uma resistência térmica e um banho termostático digital (marca MQBTC Microquímica modelo MQBTC 99-20). Para a configuração de DMCD foi utilizada uma bomba peristáltica (marca MS Tecnopon modelo LDP-201-3) e para a configuração de DMV foi utilizada uma bomba de vácuo (marca EOS modelo VE245ND). O módulo de permeação foi produzido por Hidrix Soluções Sustentáveis e é composto por aço inoxidável. No Anexo A é apresentado o esquema do módulo de permeação da membrana. Na Figura 11 são apresentados os componentes do módulo de permeação e o módulo fechado.

Figura 11 – Componentes do módulo de permeação e módulo fechado.



Fonte: Autor (2018).

A membrana é inserida entre as células do módulo sobre um suporte macroporoso de aço inoxidável com uma espessura de aproximadamente 1 mm. Um anel de PTFE com uma espessura de aproximadamente 4 mm auxilia na vedação das laterais do módulo durante os experimentos de DM. Os volumes das células do módulo nos lados de alimentação e de permeação são iguais. O diâmetro útil de permeação é de 72 mm.

3.1.4 Equipamentos e *softwares* utilizados

Na Tabela 8 são apresentados os equipamentos com respectivas marcas e modelos e *softwares* utilizados nas análises e nos experimentos de DM.

Tabela 8 – Equipamentos e *softwares* utilizados nas análises e nos experimentos de DM.

(continua)	
Equipamento/<i>Software</i>	Marca/Modelo
Analizador eletrocínético para medição do potencial zeta e <i>software</i> Attract 1.1	Marca Surpass Anton Paar GmbH
Balança eletrônica de precisão	Marca Shimadzu modelo ATX224
Balança eletrônica de precisão	Marca Marte modelo AS200D
Condutivímetro	Marca Alfakit modelo AT 230
Espectrômetro para espectroscopia de dispersão de energia de raios-X e <i>software</i> NORAN System SIX	-
Espectrômetro para espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier	Marca Bruker modelo Tensor 27
Espectrofotômetro de UV/visível com varredura e <i>software</i> UV-Professional	Marca BEL Photonics modelo US-M51
Espectrofotômetro de UV/visível	Marca Micronal modelo AJX-900
Goniômetro e <i>software</i> DROPimage Advanced	Marca Ramé-Hart modelo 250-F1

Tabela 8 – Equipamentos e *softwares* utilizados nas análises e nos experimentos de DM.

	(conclusão)
Medidor digital de pH	Marca Marte modelo MB10
Micrômetro digital	Marca Mitutoyo modelo MDC-25P
Microscópio para microscopia eletrônica de varredura e <i>software</i> Jeol Scanning Electron Microscope	Marca JEOL modelo JSM-6390LV
Recobridora de ouro	Marca Leica modelo EM SCD500
<i>Software</i> ACD/ChemSketch 2016.2.2	-
<i>Software</i> Microsoft Visio Professional 2016	-
Unidade experimental de DM	-

Fonte: Autor (2018).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas utilizadas nos experimentos de DM é apresentada a seguir.

3.2.1.1 Diâmetro médio dos poros e porosidade volumétrica

O diâmetro médio dos poros de uma membrana geralmente é referido na literatura ou por seu fabricante. Para a avaliação dos resultados experimentais, foi considerado os valores de diâmetro médio dos poros repassado pelos fornecedores e reportado na literatura. A porosidade volumétrica de uma membrana também geralmente é referida na literatura ou por seu fabricante. Apesar de que o fornecedor das membranas de PTFE e PP informou valores médios de porosidade volumétrica, esta característica foi determinada em laboratório.

As membranas de PA e PTFE foram separadas cuidadosamente dos seus suportes. A porosidade volumétrica de cada membrana foi então determinada pelo método gravimétrico: (i) após medir a massa das amostras das membranas (5 cm × 5 cm) secas em estufa até massa constante, (ii) as amostras foram totalmente mergulhadas em etanol

durante 24 h e (iii) a massa de cada membrana molhada foi medida (BELLINCANTA et al., 2011). Na Equação 6 é apresentado o cálculo da porosidade volumétrica, ε (%).

$$\varepsilon = \frac{\left[\frac{(M_u - M_s)}{\rho_e} \right]}{\left[\frac{(M_u - M_s)}{\rho_e} \right] + \frac{M_s}{\rho_m}} \quad (6)$$

Sendo M_u e M_s as massas (kg) da membrana úmida e seca, respectivamente, e ρ_e e ρ_m as massas específicas ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) do etanol e da membrana, respectivamente. A massa específica das membranas foi determinada conforme a norma ASTM D 792-08 e resultou em 1482, 2160 e 860 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente para PA, PTFE e PP. Nesse método são consideradas a massa da amostra, a massa específica do etanol e a massa da amostra depois de imersa em etanol. A massa específica do etanol foi determinada em triplicata pela técnica de picnometria e resultou em 870 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Foram realizadas 3 análises de porosidade volumétrica para cada membrana e os resultados são apresentados como valor médio \pm desvio padrão.

3.2.1.2 Espessura

A espessura das membranas foi determinada por meio de um micrômetro digital (marca Mitutoyo modelo MDC-25P). Foram realizadas 15 leituras aleatórias nas amostras de cada membrana e os resultados são apresentados como valor médio \pm desvio padrão.

3.2.1.3 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade da membrana pode ser avaliada em termos de ângulo de contato superficial aparente. Os ângulos de contato superficiais aparentes da água destilada e das soluções de alimentação foram analisados com as membranas intactas e as membranas contaminadas.

O ângulo de contato superficial aparente foi medido utilizando um goniômetro (marca Ramé-Hart modelo 250-F1) equipado com *software* de processamento de imagem (DROPimage Advanced). O tamanho de cada gota foi de aproximadamente 10 μL e 3 medidas para cada amostra foram realizadas aleatoriamente para produzir um valor médio do ângulo

de contato superficial aparente. O ângulo de contato superficial aparente foi determinado com as membranas secas. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.2.1.4 Grau de absorção de líquido

O comportamento da absorção de líquido pelas membranas em relação às diferentes soluções de alimentação foi investigado. A determinação do grau de absorção de líquido da solução de alimentação foi realizada por meio da imersão de amostras pré-pesadas em água destilada e nas soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e pesagem a cada $0,5 \text{ h}$. Durante a pesagem das amostras, as membranas estavam a uma temperatura ambiente de $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $51 \pm 8 \%$. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados são apresentados como valor médio \pm desvio padrão. Na Equação 7 é apresentado o cálculo do grau de absorção de líquido, G (%).

$$G = \left(\frac{M_n - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (7)$$

Sendo M_n e M_s as massas (kg) das amostras da membrana molhada e seca, respectivamente. O grau médio de absorção de líquido ($G_{\text{médio}}$) representa o valor da média aritmética dos graus de absorção de líquido a cada $0,5 \text{ h}$.

3.2.1.5 Permeabilidade com água destilada

A determinação da permeabilidade com água destilada nos processos de DMCD e DMV permite uma melhor compreensão do transporte de vapor d'água através da membrana. Na Equação 8 é apresentado o cálculo da permeabilidade com água destilada, $J_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_t - M_{t_0}}{A \times t} \quad (8)$$

Sendo M_t a massa de permeado (kg) recolhida no tempo t (h), M_{t_0} a massa inicial de permeado (kg) recolhida no tempo t_0 e A (m^2) a área efetiva da membrana.

3.2.1.6 Potencial zeta superficial

Em contato com uma solução aquosa, uma superfície sólida assume uma carga superficial. A superfície sólida carregada provoca uma distribuição de carga interfacial que é diferente da distribuição de carga na fase líquida. A carga superficial dá origem a um potencial de superfície, que diminui com o aumento da distância da superfície sólida. O modelo da camada dupla eletroquímica define o potencial zeta como o potencial elétrico no “plano de cisalhamento” que separa uma camada estacionária e uma camada móvel de cargas (LUXBACHER, 2014). O potencial zeta não é uma medida da carga individual das moléculas da superfície das membranas, mas sim uma medida no plano limite entre a camada difusa e estacionária (dupla camada). O potencial zeta é uma propriedade interfacial e, portanto, depende da funcionalidade da superfície sólida e da composição da solução aquosa.

Para medição do potencial zeta superficial das membranas foi utilizado um analisador eletrocinético (marca Surpass Anton Paar GmbH). Amostras de cada membrana (2 cm × 1 cm) foram dispostas em suportes e imobilizadas em uma célula de espaço ajustável. Várias soluções de cloreto de potássio (10^{-3} mol·L⁻¹) com diferentes valores de pH foram utilizadas como eletrólito de fundo e o pH foi ajustado com ácido clorídrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M. As densidades de carga das superfícies da membrana foram calculadas utilizando o *software* Attract 1.1. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.2.1.7 Morfologia da superfície superior e composição da camada de deposição de soluto das membranas

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia e a deposição de soluto na superfície superior das membranas intactas e contaminadas. Nesta técnica, a área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas e, quando captadas corretamente, fornecem informações da superfície das

membranas. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica com microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio (marca JEOL modelo JSM-6390LV) e *software* Jeol Scanning Electron Microscope. Previamente às análises de MEV, as amostras foram recobertas com cerca de 300 Å de ouro durante 80 s (Leica EM SCD500) para melhor visualização das fotomicrografias.

Para obter informações mais específicas sobre os grupos funcionais e impurezas presentes nas membranas, foram realizadas análises das membranas intactas e contaminadas com as técnicas de Espectroscopia de Dispersão de energia de raios-X (EDX) e Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR).

Para a técnica de EDX foi utilizado um sistema de espectrometria por dispersão de energia com *software* NORAN System SIX com uma voltagem de aceleração de 5 kV. Esta técnica foi utilizada para análise dos elementos presentes nas membranas contaminadas por meio das fotomicrografias geradas nas análises de MEV. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

A técnica de ATR-FTIR permite avaliar os compostos presentes na estrutura de polímeros e a interação entre eles através da medição do nível vibracional das moléculas presentes nas amostras. Exceto para isômeros óticos, não se conhecem compostos com um mesmo espectro possuindo estruturas diferentes. Na caracterização de uma membrana por ATR-FTIR, a técnica pode fornecer informações sobre a composição desta, materiais adsorvidos durante o processo de DM e alterações ocorridas na composição da membrana por meio da comparação das ligações químicas nas membranas intactas e contaminadas. Devido às características de baixa transmissão (opacidade) das membranas analisadas, foi utilizada a técnica de ATR-FTIR. Esta técnica envolve o contato das amostras com um cristal com alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. O ângulo de incidência foi ajustado em 90°. A análise de ATR-FTIR foi conduzida utilizando um espectrômetro da marca Bruker modelo Tensor 27. Os espectros de infravermelho (650-4000 cm^{-1}) de cada membrana foram coletados do espectrômetro ATR-FTIR com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foram feitas 32 leituras de cada amostra e o espectro resultante representou a média destas medidas. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

3.2.2 Método colorimétrico para determinação da concentração de corante

As medidas de concentração de corante nas soluções de alimentação e de permeação foram feitas por meio do método colorimétrico utilizando-se espectrofotômetro de UV/visível (marca Micronal modelo AJX-900). Este aparelho detecta a luz absorvida no comprimento de onda máximo, que pode então ser usada para calcular a concentração de corante, já que os corantes são cromáticos e altamente visíveis mesmo em concentrações muito baixas.

Os comprimentos de onda cuja absorbância foi máxima para os corantes utilizados foram determinados por meio da varredura do espectro no espectrofotômetro de UV/visível com varredura (marca BEL Photonics modelo US-M51) com *software* UV-Professional. Na Tabela 9 são apresentados os comprimentos de onda com absorbância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) para os corantes utilizados nos experimentos de DM.

Tabela 9 – Comprimentos de onda com absorbância máxima para os corantes utilizados nos experimentos de DM.

Corante	AR	AD	VR	VD	TR	TD	PR	PD
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	418	500	542	566	662	300	599	301

Fonte: Autor (2018).

As curvas de calibração absorbância *versus* concentração de corante foram construídas utilizando-se soluções sintéticas de corantes de concentração conhecida ($R^2 > 0,99$). Os dados obtidos foram utilizados para o cálculo da rejeição de cor durante os experimentos de DM. Para as amostras de ARTP, ARTAV e ETTE, foi utilizado o mesmo comprimento de onda dos corantes PD, PR e TD, respectivamente, devido às suas cores e características inerentes.

3.2.3 Experimentos de DM

Os experimentos de DM foram conduzidos utilizando a unidade experimental de DM. Ressalta-se que as condições operacionais foram definidas com base em alguns estudos da literatura que avaliaram o processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

A unidade experimental com a configuração de DMCD foi construída para ter duas correntes circulantes, isto é, o escoamento de

alimentação (escoamento quente), que circula tangencialmente à camada ativa da membrana e o escoamento de permeado (escoamento frio), que circula tangencialmente ao lado oposto da camada ativa da membrana. Os volumes iniciais da solução de alimentação (solução de água destilada com concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante ou água residual real) e solução de permeado (água destilada) foram de 1,0 L e 0,4 L, respectivamente. Ao longo do processo de DMCD, a temperatura do lado de alimentação diminui e a temperatura do lado de permeação aumenta. As temperaturas da solução de alimentação e de permeação foram mantidas a $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando respectivamente uma resistência térmica com controlador e um banho termostático a $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma mistura 50:50 de água e etilenoglicol (EG). As vazões volumétricas das correntes de alimentação e de permeado foram ajustadas em $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, durante todo o experimento em configuração contracorrente, que permite uma diferença de temperatura constante ao longo da superfície da membrana.

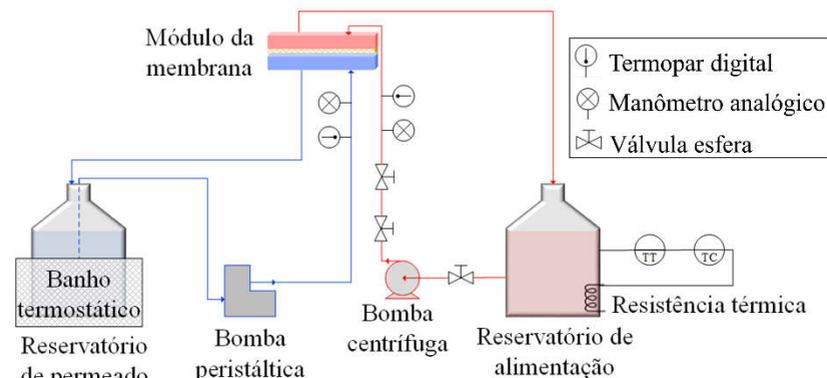
A unidade experimental com a configuração de DMV foi construída para ter apenas o escoamento de alimentação, que circula tangencialmente à camada ativa da membrana. O volume inicial da solução de alimentação (solução de água destilada com concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante) foi de 1,0 L. A temperatura da solução de alimentação foi mantida a $60 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma resistência térmica e um controlador. A vazão volumétrica da corrente de alimentação foi ajustada em $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. No lado de permeação foi utilizada uma bomba de vácuo e dois cristalizadores para condensação e coleta do vapor d'água permeado. O primeiro cristalizador está imerso em um banho termostático a $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma mistura 50:50 de água e etilenoglicol. Já o segundo cristalizador foi utilizado como segurança para que vapor d'água não entrasse em contato com a bomba de vácuo. O vácuo foi mantido a $-736 \pm 16 \text{ mmHg}$ e monitorado por um manômetro analógico instalado na tubulação após a bomba de vácuo.

As temperaturas e pressões foram monitoradas por termopares digitais e manômetros analógicos instalados antes da entrada dos fluidos no módulo de permeação. As vazões volumétricas foram ajustadas por meio de válvulas esfera instaladas na tubulação semirrígida 3/8" de poliamida (diâmetro externo igual a 12 mm e diâmetro interno igual a 9 mm). Apenas para a bomba peristáltica e a condensação do vapor de permeado no processo DMV foi utilizada uma mangueira de silicone (diâmetro externo igual a 10 mm e diâmetro interno igual a 6 mm).

A membrana possui uma área efetiva igual a $0,0041 \text{ m}^2$. O tempo total de cada experimento foi de 3 h e a cada 0,5 h os reservatórios foram

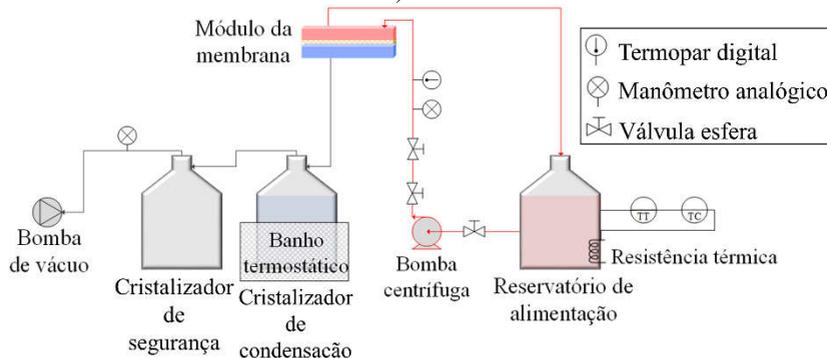
pesados e amostras dos reservatórios de alimentação e de permeado foram retiradas para análise do fluxo de permeado e da rejeição de cor. Para cada experimento foi utilizada uma nova membrana. Os experimentos foram realizados apenas uma vez devido à pequena disponibilidade de material de cada membrana. Na Figura 12 e na Figura 13 é apresentado o esquema do experimento de DMCD e DMV, respectivamente.

Figura 12 – Esquema do experimento de DMCD (ilustrado utilizando Microsoft Visio Profissional 2016).



Fonte: Autor (2018).

Figura 13 – Esquema do experimento de DMV (ilustrado utilizando Microsoft Visio Profissional 2016).



Fonte: Autor (2018).

Na Equação 9 é apresentado o cálculo do fluxo de permeado, J ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

$$J = \frac{M_t - M_{t_0}}{A \times t} \quad (9)$$

Sendo M_t a massa de permeado (kg) recolhida no tempo t (h), M_{t_0} a massa inicial de permeado (kg) no tempo t_0 e A (m^2) a área efetiva da membrana. O fluxo médio de permeado ($J_{\text{médio}}$) representa o valor da média aritmética dos fluxos permeados a cada 0,5 h. Também foi avaliado o fluxo final de permeado (J_{final}). Na Equação 10 é apresentado o cálculo da rejeição de cor da membrana, R (%).

$$R = \left(\frac{C_A - C_P}{C_A} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \times 100 \quad (10)$$

Sendo C_A e C_P as concentrações do corante no lado de alimentação e permeação, respectivamente. O valor da rejeição de cor varia entre 100,0 % (completa rejeição) e 0 (corante e solvente passam livremente através da membrana). Teoricamente apenas vapor d'água pode permear através dos poros da membrana do lado de alimentação para o lado de permeação. Dessa forma, as moléculas de corante são retidas e recicladas de volta ao reservatório de alimentação. A rejeição média de cor ($R_{\text{médio}}$) representa o valor da média aritmética das rejeições de cor a cada 0,5 h. Também foi avaliada a rejeição final de cor (R_{final}).

O parâmetro de incremento de fluxo médio de permeado relaciona o fluxo médio de permeado obtido com água destilada e a solução de alimentação. Na Equação 11 é apresentado o cálculo do incremento de fluxo médio de permeado, $IJ_{\text{médio}}$ (%).

$$IJ_{\text{médio}} = \left(\frac{J_{\text{médioH}_2\text{O}} - J_{\text{médio}}}{J_{\text{médioH}_2\text{O}}} \right) \times 100 \quad (11)$$

Sendo $J_{\text{médioH}_2\text{O}}$ o fluxo médio de permeado obtido com água destilada ($kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) e $J_{\text{médio}}$ o fluxo médio de permeado obtido com a solução de corante ou água residual têxtil ($kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$). O parâmetro de incremento do ângulo de contato representa o aumento ou declínio do ângulo de contato superficial aparente após 3 h de experimento de DM. Na Equação 12 é apresentado o cálculo do incremento do ângulo de contato superficial aparente, IAC (%).

$$\text{IAC} = \left(\frac{\theta_c - \theta_v}{\theta_v} \right) \times 100 \quad (12)$$

Sendo θ_c e θ_v os ângulos de contato superficiais aparentes da membrana contaminada (após experimento de 3 h de DM) e intacta, respectivamente. A análise do ângulo de contato superficial aparente após os experimentos foi determinada com a membrana contaminada seca em temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão referentes aos experimentos do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS INTACTAS

A determinação das características das membranas é necessária para compreender os resultados experimentais do processo de DM. A caracterização das membranas de PA, PTFE e PP utilizadas nos experimentos de DM para aplicação em águas residuais têxteis é apresentada a seguir.

4.1.1 Porosidade volumétrica e espessura

Na Tabela 10 são apresentadas as características de porosidade volumétrica e espessura das membranas de PA, PTFE e PP.

Tabela 10 – Porosidade volumétrica e espessura das membranas de PA, PTFE e PP.

	PA	PTFE	PP
Porosidade volumétrica (%)	19,25 ± 12,61 ¹	84,52 ± 1,14 ¹	82,74 ± 0,84
Espessura (µm)	140 ± 1	108 ± 1	109 ± 4

¹Porosidade sem o material suporte.

Fonte: Autor (2018).

Uma alta porosidade volumétrica ($\approx 80-85\%$) foi obtida com as membranas de PTFE e PP, valores estes adequados ao processo de DM conforme indicado por Eykens et al. (2016b, 2017) e dentro da faixa de porosidade indicada pelo fornecedor. Já uma baixa porosidade volumétrica (19,25 %) foi obtida com a membrana de PA, resultado próximo ao valor reportado pela literatura. Hilal et al. (2005) obtiveram uma porosidade igual a 17,10 % para a membrana de PA. O alto desvio padrão da porosidade volumétrica da membrana de PA pode ser explicado devido a diferenças de porosidade em sua extensão, já que esta membrana não é uniforme superficialmente, conforme apontado por López-Munoz et al. (2009). Valores próximos de espessura foram obtidos com as membranas de PA, PTFE e PP, sendo a membrana de PA a mais espessa.

4.1.2 Hidrofobicidade

A característica de hidrofobicidade da superfície da membrana é um requisito para o processo de DM (KHAYET, 2011) para uma melhor resistência ao fenômeno de absorção de líquido pela membrana e, conseqüentemente, do molhamento dos poros. Uma alta hidrofobicidade é observada por meio de um alto ângulo de contato superficial aparente e poros pequenos bem distribuídos. Na Tabela 11 são apresentados os ângulos de contato superficiais aparentes ($^{\circ}$) da água destilada, soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis com a superfície das membranas intactas de PA, PTFE e PP.

Tabela 11 – Ângulos de contato superficiais aparentes ($^{\circ}$) da água destilada, das soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis com a superfície das membranas intactas de PA, PTFE e PP.

Solução	PA	PTFE	PP
Água destilada	55 ± 1	118 ± 2	117 ± 1
AR	55 ± 4	121 ± 4	118 ± 2
AD	54 ± 4	121 ± 1	118 ± 5
VR	57 ± 4	120 ± 2	120 ± 3
VD	56 ± 2	117 ± 2	117 ± 2
TR	51 ± 1	108 ± 2	120 ± 3
TD	56 ± 2	112 ± 2	116 ± 1
PR	55 ± 2	109 ± 1	121 ± 3
PD	55 ± 2	125 ± 2	118 ± 2
ARTP	36 ± 2	92 ± 2	78 ± 2
ARTAV	29 ± 4	83 ± 2	48 ± 2
ETTE	44 ± 2	98 ± 3	82 ± 2

Fonte: Autor (2018).

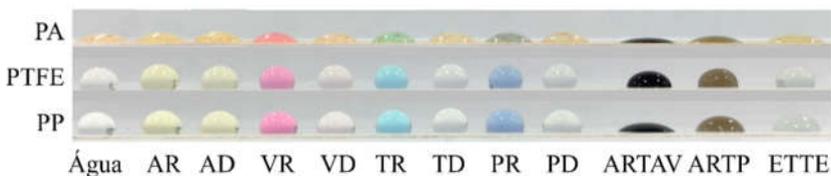
Um caráter menos hidrofóbico foi obtido para a membrana de PA com todas as soluções, já que o ângulo de contato superficial aparente permaneceu menor que 90° . Dessa forma, pressupõe-se que ocorra parcialmente um molhamento dessa membrana pela solução de alimentação durante o processo de DM. Um alto ângulo de contato superficial aparente com as soluções sintéticas de corantes foi obtido com as membranas de PTFE e PP, que apresentaram um caráter hidrofóbico, já que o ângulo de contato superficial aparente permaneceu maior que 90° . Assim, acredita-se que as membranas de PTFE e PP possuem menor tendência ao fenômeno de molhamento com essas soluções.

Foi observado que as águas residuais de ARTP, ARTAV e ETTE reduziram consideravelmente a tensão superficial do líquido. Dessa forma, a natureza do líquido da solução de alimentação interage mais com a membrana, diminuindo o ângulo de contato superficial aparente, isso é, a hidrofobicidade das membranas.

A hidrofobicidade dos materiais poliméricos está associada à cadeia molecular de cada polímero. Como os materiais PTFE e PP são moléculas não polares, estes possuem pouca afinidade com água. Já a presença do grupo carbonila no material PA torna-o polar, tendo maior afinidade com a água.

Os diferentes valores de ângulo de contato superficial aparente podem ser explicados devido às interações entre as soluções e o polímero. Uma tendência de aumento ou diminuição do ângulo de contato superficial aparente devido à classe ou grupo cromógeno do corante não foi observada. Na Figura 14 são apresentadas gotas de água destilada, soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis sobre as superfícies das membranas de PA, PTFE e PP.

Figura 14 – Gotas de água destilada, soluções sintéticas de corantes ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e águas residuais têxteis sobre as superfícies das membranas.



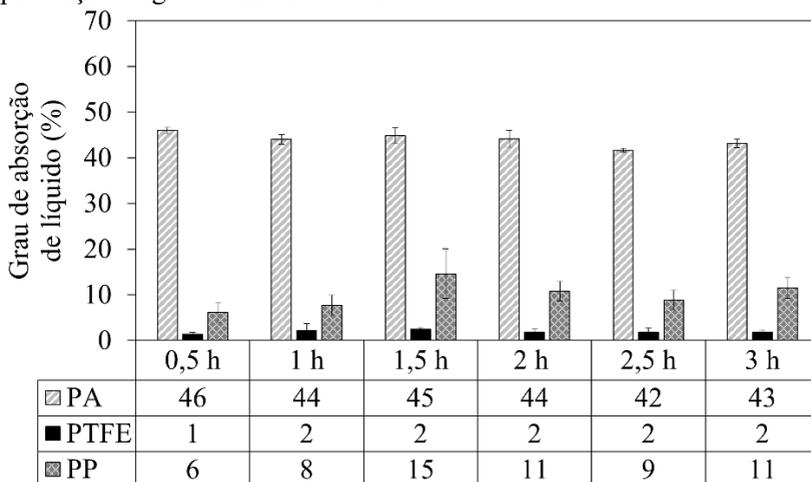
Fonte: Autor (2018).

Visualmente é possível observar que os ângulos de contato superficiais aparentes das soluções sintéticas de corantes não apresentaram modificação expressiva quando comparados aos ângulos de contato superficiais aparentes da água destilada. Valores de ângulo de contato superficial aparente menores do que o da água destilada foram obtidos para as águas residuais têxteis, devido à presença de produtos que reduzem a tensão superficial da solução de alimentação. A membrana de PTFE apresentou o maior ângulo de contato superficial aparente com as águas residuais têxteis. Dessa forma, acredita-se que essa membrana seja a mais adequada para o tratamento de águas residuais têxteis reais.

4.1.3 Grau de absorção de líquido

A absorção de líquido pelas membranas de PA, PTFE e PP ocorre devido à penetração da solução de alimentação no volume livre da matriz polimérica, resultante do fenômeno de capilaridade. Na Figura 15 é apresentado o grau de absorção de líquido a cada 0,5 h das membranas de PA, PTFE e PP na presença de água destilada a 60 °C.

Figura 15 – Grau de absorção de líquido a cada 0,5 h das membranas na presença de água destilada a 60 °C.



Fonte: Autor (2018).

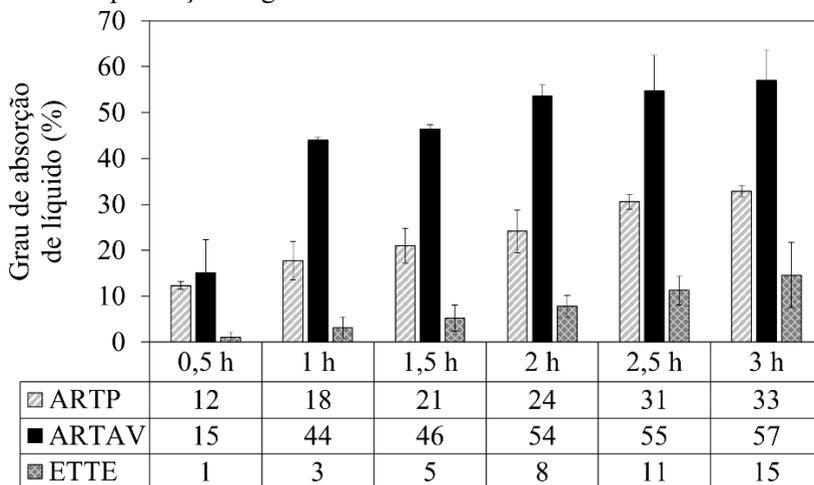
A membrana de PA imediatamente absorve o líquido na presença de água destilada. Durante 3 h de experimento, esta membrana apresentou um grau médio de absorção de líquido igual a 44 ± 2 %. A membrana de PTFE possui uma pequena absorção de líquido na presença de água destilada com um grau médio de absorção de líquido igual a 2 ± 1 %. A membrana de PP possui uma moderada absorção de líquido na presença de água destilada com um grau médio de absorção de líquido igual a 10 ± 3 %. Um menor ângulo de contato superficial aparente resultou em um maior grau de absorção de líquido. Não foi observada diferença relevante do grau de absorção de líquido pela membrana ao longo do tempo.

Os graus de absorção de líquido pelas membranas na presença das soluções sintéticas de corantes apresentaram o mesmo comportamento do que com água destilada. Mokhtar, Lau e Ismail (2015) também não

observaram diferença do grau de absorção de água destilada e de soluções sintéticas de corantes e concluíram que a integridade estrutural da membrana não pode ser afetada negativamente por uma solução de corante. É importante destacar que não foi observada diferença entre os graus de absorção de líquido das diferentes classes e grupos cromógenos de corantes.

O grau de absorção de líquido da membrana de PTFE foi analisado com as águas residuais têxteis, já que esta membrana apresentou os maiores ângulos de contato superficiais aparentes com estas soluções. Na Figura 16 é apresentado o grau de absorção de líquido a cada 0,5 h da membrana de PTFE na presença de águas residuais têxteis a 60 °C.

Figura 16 – Grau de absorção de líquido a cada 0,5 h da membrana de PTFE na presença de águas residuais têxteis a 60 °C.



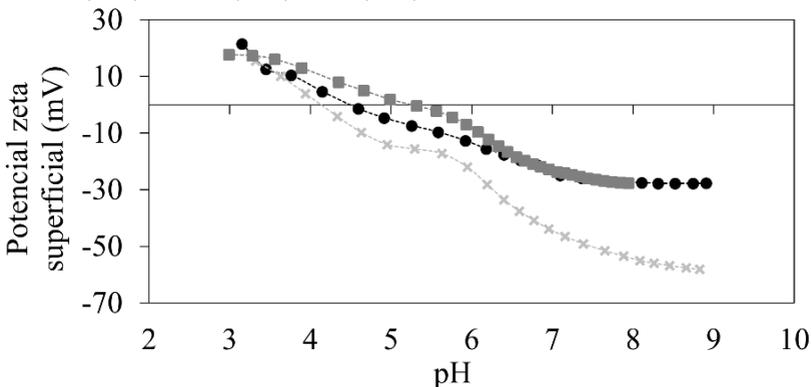
Fonte: Autor (2018).

Ao contrário do que foi observado com água destilada e soluções sintéticas de corantes, um aumento ao longo do tempo do grau de absorção de líquido pela membrana de PTFE foi obtido com águas residuais têxteis. A presença de produtos químicos auxiliares nas águas residuais têxteis causa o fenômeno de molhamento da membrana, devido à redução da tensão superficial da solução de alimentação, conforme já mencionado anteriormente.

4.1.4 Potencial zeta superficial

As propriedades de carga superficial das membranas de PA, PTFE e PP foram analisadas utilizando a medição de potencial zeta em uma faixa de pH de aproximadamente 3-9, devido à limitação do equipamento de análise. Na Figura 17 é apresentado o potencial zeta superficial das membranas de PA, PTFE e PP como função do pH.

Figura 17 – Potencial zeta superficial como função do pH das membranas de PA (●), PTFE (×) e PP (■).



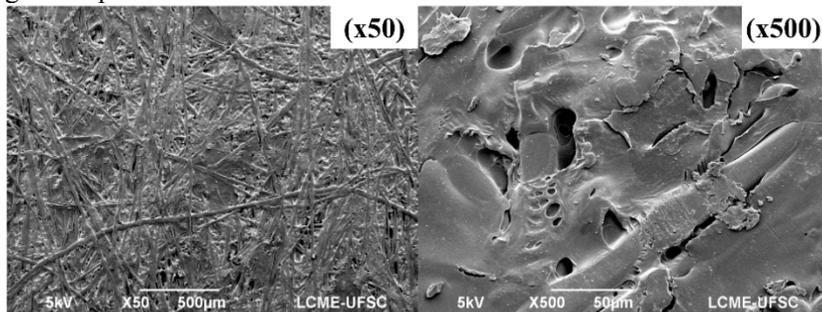
Fonte: Autor (2018).

Todas as membranas apresentaram potenciais zeta negativos nas faixas de pH das soluções sintéticas de corantes (7,71-9,81) e águas residuais têxteis (8,12-8,76) testadas. O ponto isoelétrico da membrana de PA foi de 4,6, de PTFE foi de 4,3 e de PP foi de 5,3. Essa análise será considerada posteriormente para avaliação das interações eletrostáticas entre os corantes e as membranas.

4.1.5 Morfologia superficial superior

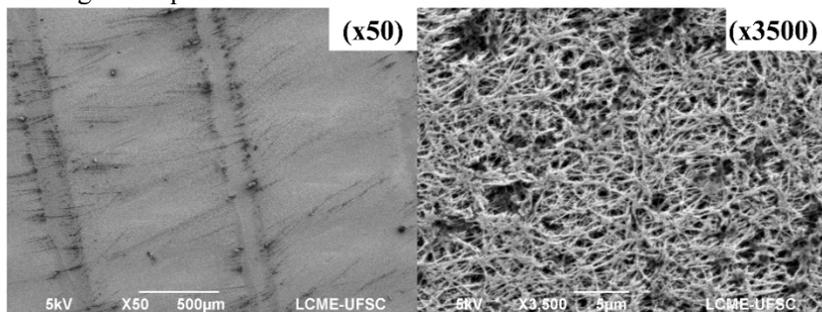
A visualização das morfologias das superfícies superiores das membranas é necessária para compreender os resultados experimentais do processo de DM. Na Figura 18 são apresentadas as fotomicrografias da superfície superior da membrana de PA geradas por MEV com uma ampliação de 50x e 500x. Na Figura 19 e na Figura 20 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies superiores respectivamente das membranas de PTFE e PP geradas por MEV com uma ampliação de 50x e 3500x.

Figura 18 – Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PA geradas por MEV.



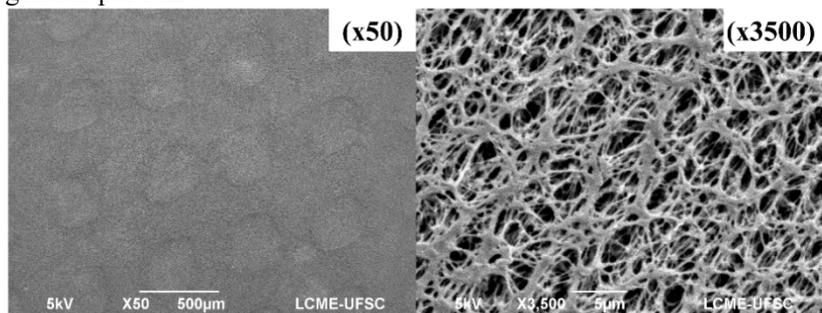
Fonte: Autor (2018).

Figura 19 – Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV.



Fonte: Autor (2018).

Figura 20 – Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PP geradas por MEV.



Fonte: Autor (2018).

Para a membrana de PA foi observada uma morfologia superficial superior irregular, com a presença de quase nenhum poro. As irregularidades observadas são possivelmente defeitos da membrana. Devido à falta de poros, a membrana de PA pode ser considerada como densa. Para as membranas de PTFE e PP foi observada uma morfologia superficial superior uniforme, com a presença de vários poros (membranas porosas) com uma distribuição estreita e uniforme.

4.2 EXPERIMENTOS DE DMCD COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CORANTES

Os resultados de fluxo de permeado e rejeição de cor do processo de DMCD aplicado ao tratamento de água destilada e oito corantes têxteis utilizando as membranas de PA, PTFE e PP são apresentados a seguir. Primeiramente são apresentados os resultados de fluxo de permeado e rejeição de cor para cada membrana. Em seguida, as membranas contaminadas após os experimentos são analisadas. Finalmente, é discutida a influência das classes e grupos cromógenos (cores) dos corantes no desempenho do processo de DMCD.

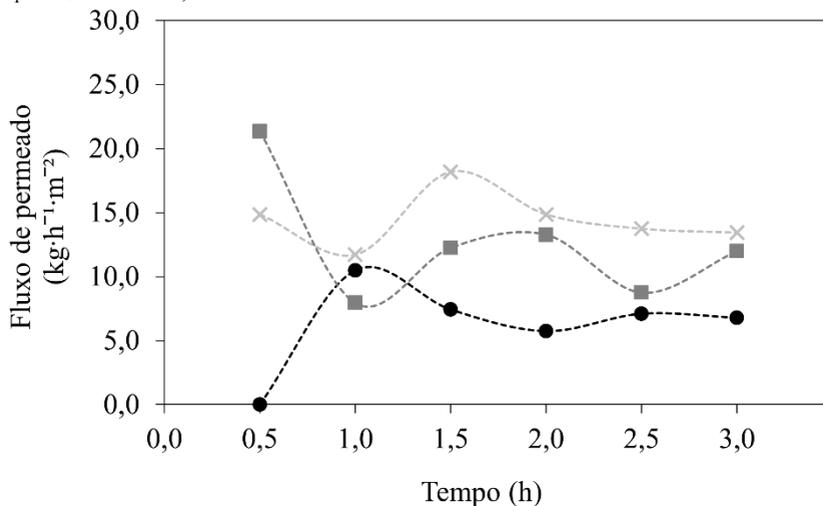
4.2.1 Avaliação das membranas

4.2.1.1 Fluxo de permeado com água destilada

Os experimentos de DMCD aplicado ao tratamento de água destilada são necessários para melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o tratamento de águas residuais têxteis. Na Figura 21 é apresentado o fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD aplicado ao tratamento de água destilada com as membranas de PA, PTFE e PP.

Um fluxo de permeado foi obtido para todas as membranas ao longo das 3 h de operação do processo de DMCD. A variação do fluxo de permeado no começo dos experimentos pode ser explicada devido à estabilização do sistema às condições operacionais. Ao iniciar o experimento, calor presente na solução de alimentação é utilizado para aquecer a unidade experimental. Após o aquecimento da unidade, calor é fornecido preferencialmente para a evaporação da água presente na solução de alimentação, resultando em um fluxo mais estável ao longo do tempo.

Figura 21 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD aplicado ao tratamento de água destilada com as membranas de PA (—●—), PTFE (—×—) e PP (—■—) (condições operacionais: $T_a = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

Foi obtido um fluxo médio e final de permeado maior para as membranas de PTFE e PP ($J_{\text{médio}} = 6,3; 14,5; 12,6 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e $J_{\text{final}} = 6,8; 13,4; 12,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para PA, PTFE e PP, respectivamente). As espessuras são similares para as três membranas. Porém, as características que possibilitaram os maiores fluxos de permeado são o adequado diâmetro médio dos poros, a maior porosidade volumétrica, a maior hidrofobicidade, o menor grau de absorção de líquido e uma morfologia superficial superior uniforme das membranas de PTFE e PP, se comparadas à membrana de PA.

A alta hidrofobicidade das membranas de PTFE e PP possibilitou uma alta resistência à permeação de água na forma líquida dentro dos poros da membrana, levando a um baixo grau de absorção de líquido. A alta porosidade volumétrica das membranas de PTFE e PP com uma morfologia superficial superior uniforme aumenta a área de evaporação de água. Também devido a isso, a condutividade térmica do ar dentro dos poros é muito menor do que a da matriz polimérica, favorecendo assim o fluxo de permeado, já que há menor perda de calor do processo.

A baixa hidrofobicidade da membrana de PA resultou na absorção de líquido logo no início do experimento de DMCD. A membrana de PA apresentou um fluxo de permeado aproximadamente igual a 0 em 0,5 h de experimento. Na membrana de PA, o fluxo de permeado ocorre devido ao mecanismo de difusão através da matriz polimérica. No início a membrana está seca e, devido ao molhamento parcial da membrana de PA, após 0,5 h de experimento o fluxo de permeado foi aumentado e foi mantido estável até o final do experimento.

4.2.1.2 Fluxo de permeado com soluções sintéticas de corantes

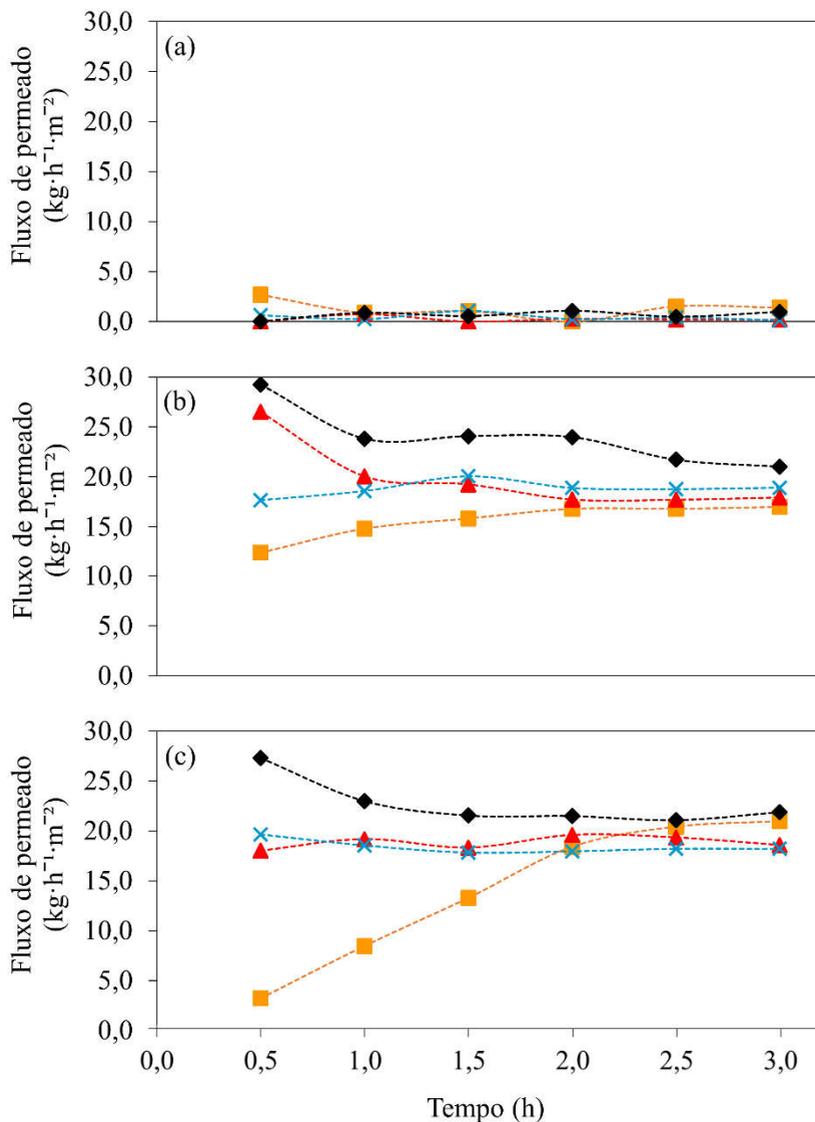
No processo de DMCD, a massa da solução de alimentação está diminuindo e a concentração de corantes está aumentando ao longo do tempo de operação. Na Figura 22 e na Figura 23 é apresentado o fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD com as membranas de PA, PTFE e PP para quatro corantes reativos e quatro corantes dispersos, respectivamente.

Assim como para o tratamento de água destilada, um fluxo de permeado foi obtido para todas as membranas ao longo das 3 h de operação do processo de DMCD. Uma variação do fluxo de permeado no começo do experimento devido à estabilização do sistema às condições operacionais utilizando águas residuais têxteis foi observada e também foi relatada por Mokhtar et al. (2016).

Mesmo que para a membrana de PA o fluxo de permeado tenha sido baixo, uma recuperação de água no lado de permeação foi obtida com uma membrana fabricada a partir de um material com baixa hidrofobicidade. Esse fato também foi indicado por Khayet (2011). A difusão de moléculas de água através da matriz polimérica ocorre devido ao fato do tamanho da molécula de água ($\approx 0,3$ nm) ser menor que o diâmetro médio dos poros da membrana de PA ($\approx 0,68$ nm). As moléculas dos corantes são maiores (> 1 nm) do que o diâmetro médio dos poros da membrana de PA e, assim, foram retidas pela membrana.

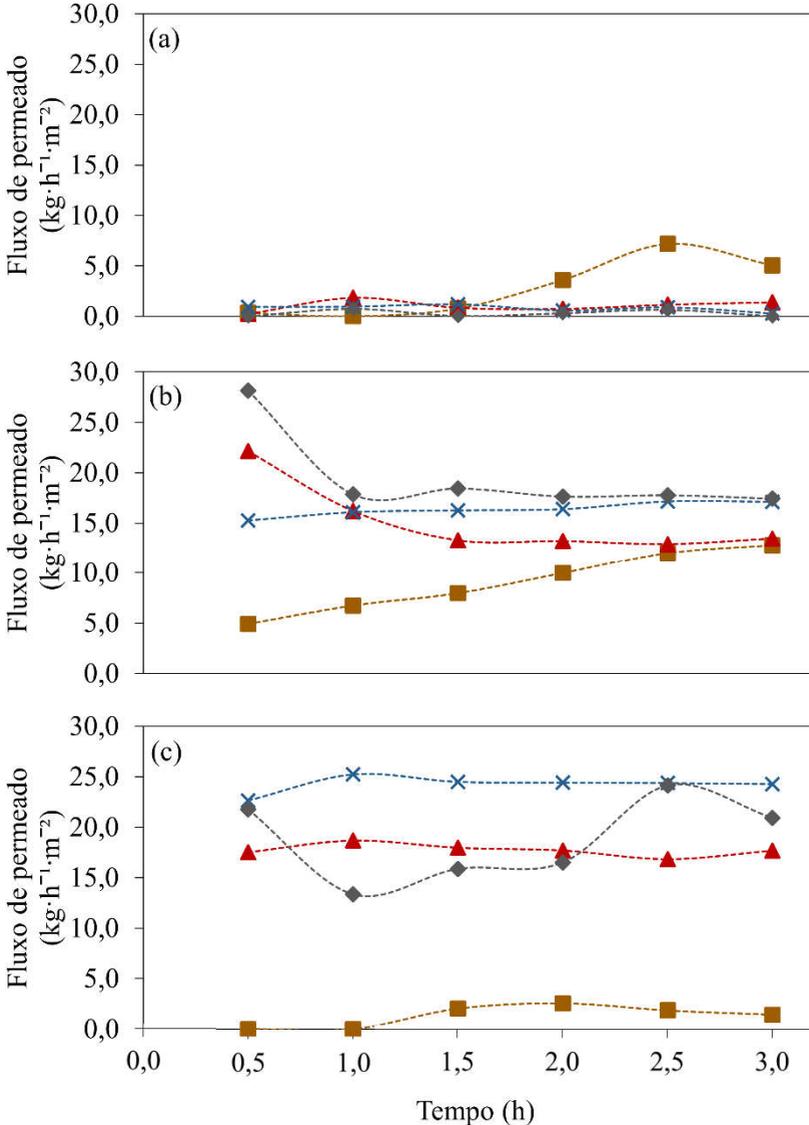
Entre as três membranas e os quatro corantes reativos, o maior fluxo de permeado foi obtido com as membranas de PTFE e PP no tratamento do corante PR ($J_{\text{médio}} = 0,7; 24,0; 22,7$ kg·h⁻¹·m⁻² e $J_{\text{final}} = 1,0; 21,0; 21,9$ kg·h⁻¹·m⁻² para PA, PTFE e PP, respectivamente). Já entre as três membranas e os quatro corantes dispersos, o maior fluxo de permeado foi obtido com as membranas de PTFE e PP no tratamento do corante PD ($J_{\text{médio}} = 0,3; 19,6; 18,8$ kg·h⁻¹·m⁻² e $J_{\text{final}} = 0; 17,4; 20,9$ kg·h⁻¹·m⁻² para PA, PTFE e PP, respectivamente).

Figura 22 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes reativos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

Figura 23 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes dispersos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

4.2.1.3 Rejeição de cor com soluções sintéticas de corantes

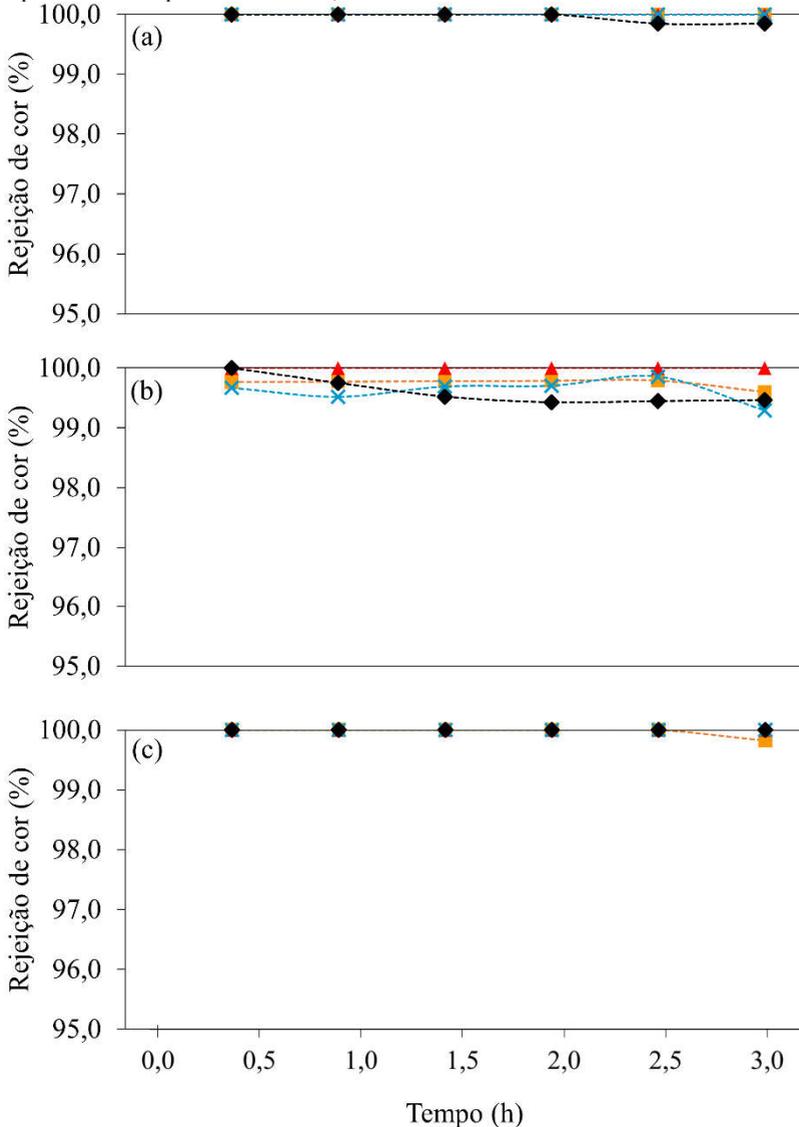
Além do fluxo de permeado, a rejeição de cor é um parâmetro fundamental que deve ser considerado para determinar o desempenho de cada membrana. Na Figura 24 e na Figura 25 são apresentadas as rejeições de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD com as membranas de PA, PTFE e PP para quatro corantes reativos e quatro corantes dispersos, respectivamente.

Uma rejeição de cor maior que 95,0 % foi obtida para todas as membranas. No Apêndice A é apresentado o tamanho aproximado dos corantes do presente trabalho. Embora o diâmetro médio dos poros das membranas seja significativamente maior do que o tamanho dos corantes, o desempenho do processo de DMCD não foi comprometido.

Foi observado que todas as membranas favoreceram a rejeição de cor dos corantes AR, AD, VR, VD, TR, PR e PD ($R_{\text{médio}} > 98,6\%$ e $R_{\text{final}} > 97,8\%$) após 3 h de experimento. A alta rejeição de cor na membrana de PA pode ser explicada devido ao baixo fluxo de permeado ao longo do processo de DMCD. Com menor permeação de vapor d'água, também uma menor quantidade de moléculas de corante permeou a membrana. Além disso, como já mencionado anteriormente, as moléculas dos corantes são maiores do que o diâmetro médio dos poros da membrana de PA.

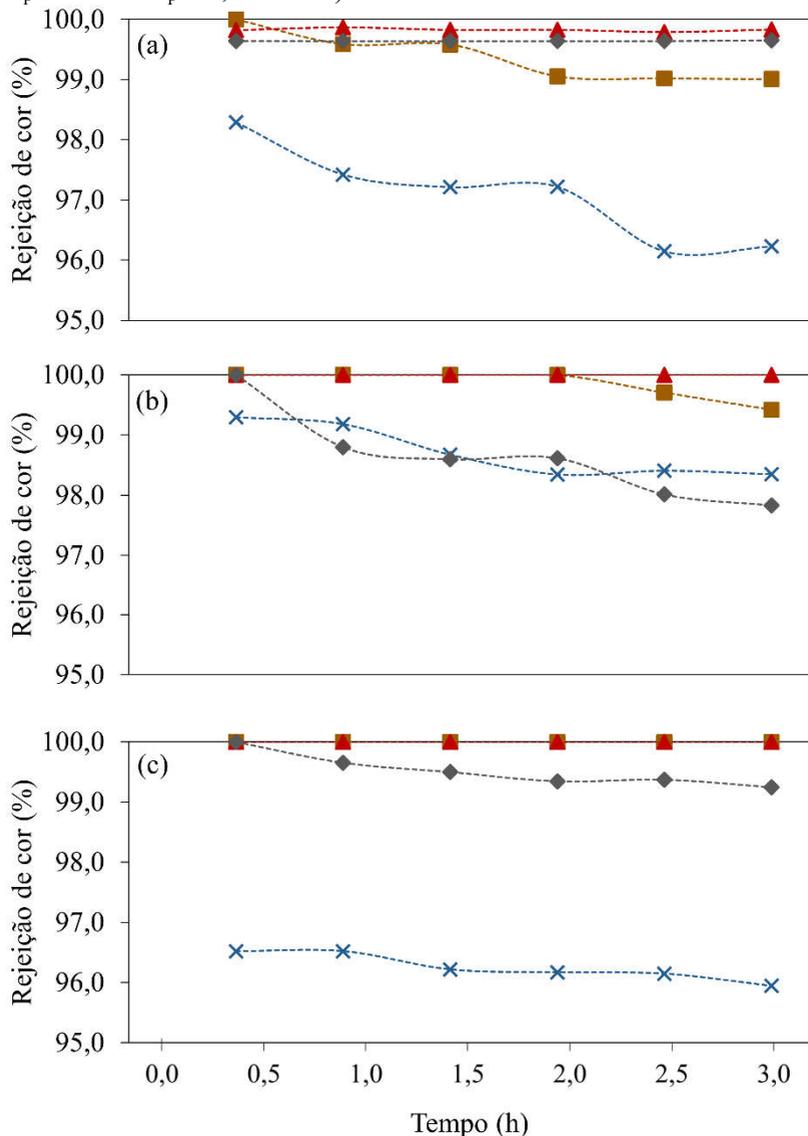
Apesar do alto fluxo de permeado, uma alta rejeição de cor foi obtida com as membranas de PTFE e PP. Devido à alta hidrofobicidade, o efeito de repulsão das gotas da solução de alimentação sobre as membranas de PTFE e PP minimizou o contato dos corantes reativos e dispersos com a membrana, o que dificultou a sua permeação através dos poros da membrana. O ar presente nos poros das membranas pode ser considerado como um filme estagnado que permite a difusão do componente volátil. O molhamento parcial dos maiores poros presentes nas membranas causa a passagem de algumas moléculas de corantes através da membrana para o lado de permeação por convecção, diminuindo assim a rejeição de cor ao longo do tempo de operação.

Figura 24 – Rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes reativos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ °C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ °C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

Figura 25 – Rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD para o tratamento de corantes dispersos: amarelo (-■-), vermelho (-▲-), azul (-×-) e preto (-◆-) para as membranas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

No entanto, a rejeição completa de cor do corante TD revelou-se difícil para as todas membranas ($R_{\text{médio}}$ de até 96,3 % e R_{final} de até 96,0 %). Este corante apresentou o maior fluxo médio de permeado com a membrana de PP, porém o melhor resultado foi obtido com o corante PR com a membrana de PTFE (maior fluxo médio de permeado com alta rejeição de cor). Dessa forma, foi observado que a rejeição de cor depende da molécula de corante, e não apenas das características das membranas. Conforme Apêndice A, o corante TD apresenta em um dos seus eixos um tamanho de 0,00054 μm , o que pode ter contribuído para a sua difusão pelos maiores poros molhados. Além disso, uma alta afinidade do corante com a matriz polimérica das membranas também pode ter contribuído para uma menor rejeição de cor, conforme mencionado por Criscuoli et al. (2008). Os compostos presentes na solução de alimentação podem ser transferidos pelo mecanismo de difusão da solução de alimentação para a membrana. A adsorção do corante TD à matriz polimérica pode explicar o surgimento de novas bandas no espectro de ATR-FTIR da membrana de PP (Apêndice H). Apesar disso, alterações dos grupos funcionais da membrana de PP não foram observadas, assim como alterações dos espectros de ATR-FTIR das membranas de PA e PTFE utilizando o corante TD (Apêndice F e Apêndice G).

4.2.1.4 Análises das membranas contaminadas

Diferentes valores do parâmetro de incremento de fluxo médio de permeado foram obtidos com as membranas. Para a membrana de PA, foi obtido um fluxo médio de permeado menor com a solução de corante do que com a água destilada ($IJ_{\text{médio}}$ de até -96,2 % para o corante VR). Já para as membranas de PTFE e PP, obteve-se um fluxo médio de permeado maior com a solução de corante do que com a água destilada ($IJ_{\text{médio}}$ de até 65,9 % para o corante PR – membrana de PTFE; e de até 92,6 % para o corante TD – membrana de PP). A exceção foi o corante AD ($IJ_{\text{médio}}$ de -37,3 % para a membrana de PTFE e de -89,5 % para a membrana de PP). Os corantes não são capazes de inchar as membranas de PTFE e PP e o melhoramento do fluxo é, portanto, atribuído a outros fatores, tais como interações hidrofóbicas do polímero e dos corantes e forças de repulsão eletrostática entre os corantes e a membrana (MOKHTAR; LAU; ISMAIL, 2015). Comparando-se com água destilada, um aumento do fluxo médio de permeado no tratamento de soluções sintéticas de corantes também foi relatado por Criscuoli et al. (2008) e Mokhtar, Lau e Ismail (2014, 2015). Criscuoli et al. (2008) atribuíram o incremento do fluxo de permeado para a interação entre o corante e a estrutura polimérica que

leva à absorção de líquido pela membrana. Porém, no presente trabalho não foi observado maior grau de absorção de líquido pelas membranas de PTFE e PP com soluções sintéticas de corantes. Para todas as membranas, não foi observado uma relação do grau de absorção de líquido pelas membranas com o fluxo de permeado em função do tempo de operação. Além disso, o incremento do fluxo de permeado foi acompanhado da queda de rejeição de cor em alguns casos (corantes AR para as membranas de PTFE e PP, AD para as membranas de PA e PTFE e TD para a membrana de PTFE) demonstrando a possível permeação de corante através das membranas.

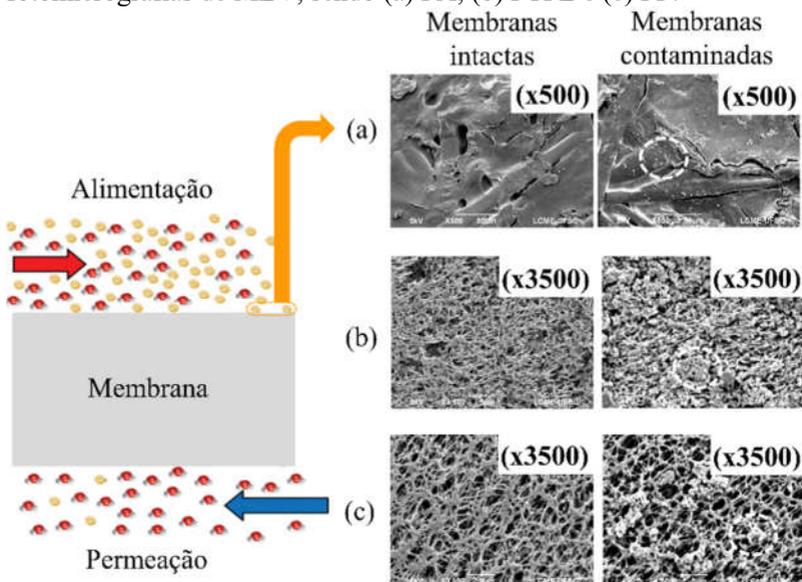
O parâmetro de incremento do ângulo de contato superficial aparente mostrou que após os experimentos, o ângulo de contato aumentou para a membrana de PA ($6,0 < \text{IAC} < 23,0 \%$) com as membranas contaminadas pelas soluções sintéticas de corantes. Alturki et al. (2010) também observaram um aumento do ângulo de contato superficial aparente com a membrana de PA após a deposição de solutos nos processos de NF e osmose reversa aplicados ao tratamento de efluente. As medidas do ângulo de contato superficial aparente das superfícies da membrana de PA após os experimentos de DMCD indicam um pequeno aumento da sua hidrofobicidade. Estes resultados sugerem a presença de uma camada de corantes depositada sobre a membrana, que pode originar o fenômeno de *fouling* em um processo de longa duração.

Já para as membranas de PTFE e PP, foi observado em sua maioria uma diminuição do incremento do ângulo de contato superficial aparente ($-19,5 < \text{IAC} < 3,3 \%$) se comparado às membranas intactas. Apesar disso, a mudança do ângulo de contato não influenciou consideravelmente o experimento de DMCD, já que não se observou uma tendência de aumento/declínio do fluxo de permeado quando o incremento do ângulo de contato superficial aparente aumenta/diminui. Acredita-se que um incremento ou diminuição do ângulo de contato superficial aparente após os experimentos esteja mais relacionado à deposição de solutos sobre a membrana. Goh et al. (2013) relataram que a presença de componentes orgânicos poderia alterar as propriedades da superfície da membrana, especialmente a hidrofobicidade. Em um processo de longa duração, a polarização por concentração e o *fouling* podem aumentar a resistência ao transporte de vapor d'água e, conseqüentemente, ao declínio do fluxo de permeado (GE et al., 2012). À medida que mais vapor d'água é transportado para o lado de permeação, a concentração de corante no módulo de permeação é aumentada, causando um incremento da deposição de solutos sobre a membrana, favorecendo os fenômenos de polarização por concentração e,

consequentemente, do *fouling*, que podem levar ao molhamento da membrana em um processo real de DMCD.

Ao longo do processo de DMCD, moléculas de corante se agregam dentro dos poros e na superfície das membranas, originando a deposição de solutos sobre a membrana, podendo originar o fenômeno de *fouling* em uma operação de longa duração. As interações eletrostáticas e hidrofóbicas/hidrofílicas entre as membranas e os corantes têm um efeito significativo na deposição de solutos sobre as membranas (ZAMANI et al., 2016). Neste trabalho foi observada a presença de corantes sobre a superfície superior das membranas por meio de fotomicrografias de MEV. Na Figura 26 é apresentada a deposição de partículas do corante AR, como exemplo, e fotomicrografias de MEV com as membranas de PA, PTFE e PP intactas e contaminadas após 3 h de processo de DCMD. As fotomicrografias de MEV não apresentaram uma diferença de deposição de solutos dos corantes reativos e dispersos nas membranas. Ressalta-se que as fotomicrografias de MEV foram realizadas onde foi observado visualmente um maior acúmulo de partículas de corante.

Figura 26 – Deposição de partículas de corante (em destaque como exemplo, corante AR) na superfície superior das membranas intactas e das membranas contaminadas após 3 h de processo de DCMD com fotomicrografias de MEV, sendo (a) PA, (b) PTFE e (c) PP.



Fonte: Autor (2018).

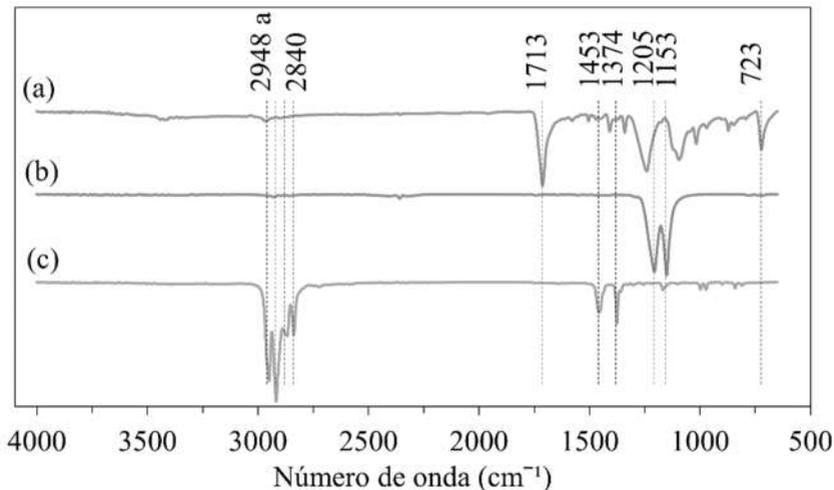
A camada adicional de partículas de corante sobre a membrana pode reduzir a área de poros abertos disponíveis para transferência de massa e calor através da membrana, resultando em declínio de fluxo de permeado. Devido à presença de componentes orgânicos, pode haver um aumento da tensão superficial da membrana (CAMACHO et al., 2013). No entanto, para os experimentos realizados não foi observado um declínio imediato do fluxo de permeado, devido ao baixo tempo de operação e baixa concentração de corante.

Visualmente foi observado que a membrana de PA possuiu maior tendência de deposição de partículas de corantes sobre toda a sua superfície, enquanto as membranas de PTFE e PP apresentaram apenas algumas manchas de depósito de partículas de corantes. A maior deposição de corantes sobre a membrana de PA, também observado pelo aumento do ângulo de contato superficial aparente, pode ser explicada devido ao caráter menos hidrofóbico dessa membrana.

Além das fotomicrografias de MEV e da inspeção visual das membranas, foi detectada por meio de análises de EDX a presença de cloro, cobre, nitrogênio, oxigênio e sódio sobre as membranas após os experimentos de DMCD. Esses componentes indicam a presença de componentes corantes na superfície da membrana, devido às suas interações físico-químicas. A presença desses elementos é compreensível, já que são comumente encontrados nas águas residuais da indústria têxtil (FERSI; GZARA; DHAHBI, 2009). As análises de EDX das membranas contaminadas de PA, PTFE e PP são apresentadas respectivamente no Apêndice C, Apêndice D e Apêndice E. Foram observados outros elementos (não identificados nos espectros), possivelmente devido ao recobrimento das amostras e outros compostos presentes nos corantes.

Foi comprovado por meio de análises de ATR-FTIR que as membranas de PA, PTFE e PP não tiveram as suas estruturas superficiais alteradas pela deposição de moléculas de corante, o que é satisfatório, uma vez que isto prolonga a vida útil da membrana e preserva os grupos funcionais das membranas. As análises de ATR-FTIR auxiliaram na identificação das bandas das ligações químicas presentes nos polímeros das membranas. Na Figura 27 é apresentado o espectro de ATR-FTIR das membranas intactas de PA, PTFE e PP.

Figura 27 – Espectro de ATR-FTIR das membranas intactas de (a) PA, (b) PTFE e (c) PP.



Fonte: Autor (2018).

Para a membrana de PA foram identificados os números de onda 1713 cm^{-1} (C=O) e 723 cm^{-1} (N-H). Para a membrana de PTFE foram identificados os números de onda 1205 e 1153 cm^{-1} (C-F). Para a membrana de PP foram identificados os números de onda 2948 , 2915 , 2871 e 2840 cm^{-1} (C-H), 1453 cm^{-1} (C-H₂) e 1374 cm^{-1} (C-H₃). As análises de ATR-FTIR das membranas contaminadas de PA, PTFE e PP são apresentadas respectivamente no Apêndice F, Apêndice G e Apêndice H.

4.2.2 Influência da classe de corante e grupo cromógeno

É possível comparar a influência da classe e dos grupos cromógenos nos resultados dos experimentos de DMCD com as soluções sintéticas de corantes. Foi observado que corantes de diferentes classes e grupos cromógenos apresentam resultados diferentes de fluxo de permeado e de rejeição de cor por meio de interações específicas com a matriz polimérica de cada membrana.

Comparando-se os grupos cromógenos dos corantes foi verificado que a presença de ftalocianina e antraquinona na estrutura molecular dos corantes azuis pode ter influenciado na permeabilidade do processo de DMCD, já que para estes grupos cromógenos (cor azul) o fluxo de

permeado permaneceu estável ao longo do tempo. Apesar disso, a tendência dos diferentes grupos cromógenos no fluxo de permeado e rejeição de corante ainda não é bem entendida e precisaria ser estudada com outros corantes.

Não foi observada uma tendência completa dos maiores fluxos médios de permeado entre os grupos cromógenos dos corantes. Porém, comparando-se por classe, observa-se que há um comportamento diferente entre os corantes reativos e dispersos. Os corantes dispersos, que apresentam menor massa molar do que os corantes reativos, não apresentaram os maiores fluxos médios de permeado. Dessa forma, o fluxo de permeado está fortemente relacionado às propriedades químicas das classes dos corantes e à sua interação com a membrana, e não com a seletividade por exclusão por tamanho, como ocorre nos PSM convencionais.

Os corantes dispersos apresentaram maiores valores de fluxo médio de permeado com a membrana de PA, com exceção do corante PD, possivelmente devido ao fato desse corante ser uma mistura de vários corantes dispersos. Já para as membranas de PTFE e PP, os corantes reativos apresentaram maiores valores de fluxo médio de permeado. A exceção é o corante TD com a membrana de PP, mas que também apresentou a menor rejeição de cor. As possíveis causas deste comportamento podem ser explicadas pelas características dos corantes reativos e dispersos e seus fenômenos de deposição sobre as membranas de PTFE e PP.

As moléculas de corantes podem se depositar sobre a superfície da membrana devido a interações físico-químicas específicas, o que pode afetar o fluxo de permeado. Acredita-se que ocorra uma interação entre os anéis aromáticos das moléculas dos corantes e as membranas via forças de van der Waals. A afinidade entre o corante e a membrana depende das suas estruturas químicas e suas interações; assim, a ligação química desempenha um papel importante no mecanismo por trás da deposição de corantes sobre as superfícies das membranas no processo de DM.

Durante o processo de DM, ocorre a ionização das membranas devido ao contato do polímero com uma solução iônica, no caso, uma solução de corante. Sob a faixa de pH das soluções de alimentação (7,71-9,84), todas as membranas possuem um potencial zeta superficial negativo: de -51 a -58 mV para PTFE e de -26 a -27 mV para PP. Os corantes reativos são compostos aniônicos, ou seja, estão carregados negativamente e se aproximam da membrana por meio dos grupos sulfonato ($-R-SO_3^-$) (AN et al., 2017). À medida que os grupos sulfonato foram repelidos pelas superfícies das membranas altamente negativas,

relativamente poucas moléculas destes corantes foram depositadas sobre a superfície da membrana. Em geral, o grupo sulfonato tem forte afinidade com superfícies carregadas positivamente, mas as membranas testadas neste trabalho estavam carregadas negativamente na faixa de pH do experimento. Essas observações já foram relatadas por An et al., (2016, 2017) com corantes ácidos, que também são compostos aniônicos.

Já os corantes dispersos não possuem carga e, assim, não apresentariam repulsão ou atração eletrostática pelas membranas. Apesar da membrana de PA também apresentar um potencial zeta superficial negativo (de -26 a -27 mV), o baixo fluxo de permeado dos corantes reativos e dispersos é devido à sua estrutura densa. Assim, o pequeno fluxo de permeado observado foi devido à difusão do componente volátil pela matriz polimérica. Destaca-se aqui que o corante AD apresentou um menor fluxo de permeado para todas as membranas, possivelmente devido a uma característica particular desse corante. Esse componente possui um monoazo como grupo cromógeno, assim como os corantes AR e VR, que apresentaram maiores fluxos de permeado do que o corante AD.

Não foi observada uma estabilidade de rejeição de cor para os corantes reativos e dispersos conforme grupo cromógeno. Comparando-se os corantes reativos e dispersos, foi observado que os corantes da classe reativos apresentaram um melhor comportamento de rejeição de cor, corroborando com a análise de potencial zeta superficial. Acredita-se que a deposição dos corantes dispersos sobre as superfícies das membranas facilite a sua permeação através dos poros. Dessa forma, a estrutura química dos corantes dispersos influencia na permeabilidade do processo de DM. Conforme Figura 9, os corantes dispersos apresentam uma estrutura diferente dos corantes reativos (menores estruturas), o que favorece a adsorção de partículas de corantes dispersos sobre a superfície da membrana.

4.3 EXPERIMENTOS DE DMCD COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

Os resultados de fluxo de permeado e de rejeição de cor do processo de DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis utilizando a membrana de PTFE são apresentados a seguir. Esta membrana foi selecionada, pois a mesma apresentou os melhores resultados de fluxo de permeado e de rejeição de cor com as soluções sintéticas de corantes. Na Tabela 12 são apresentadas as características dessas amostras.

Tabela 12 – Características das amostras de águas residuais têxteis.

	Água residual do tingimento na cor preta de poliéster	Água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscosa	Efluente têxtil do tanque de equalização
Aparência visual	Líquido fluido de cor preta	Líquido viscoso de cor preta	Líquido fluido de cor azul claro
pH	8,76	8,45	8,12
Condutividade (mS)	2,62	156,6	4,68
Temperatura de descarga (°C)	70	60	32-35

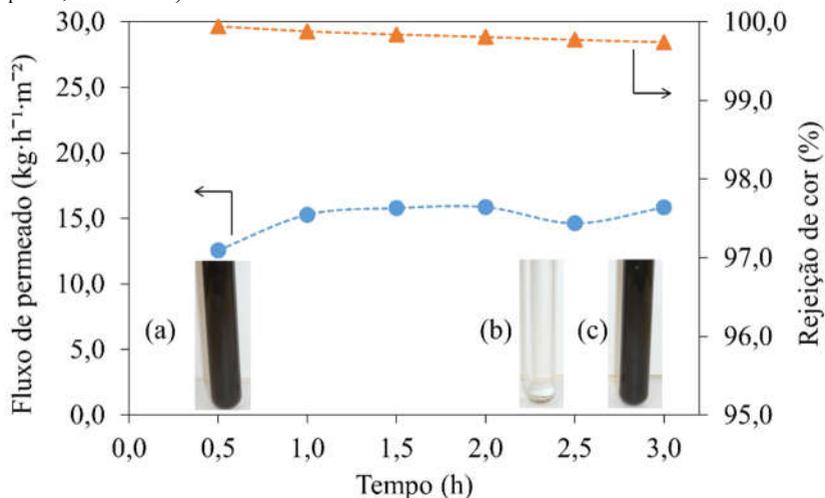
Fonte: Autor (2018).

As amostras apresentam diferentes aparências visuais. Além disso, a amostra ARTAV apresentou a maior condutividade devido a uma maior concentração de produtos químicos auxiliares. As altas temperaturas de descarga das águas residuais têxteis confirmam a aplicação do processo de DM com possibilidade de recuperação de energia calorífica.

4.3.1 Água residual do tingimento na cor preta de poliéster

Na Figura 28 é apresentado o fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD com a membrana de PTFE para a água residual do tingimento na cor preta de poliéster. Com o processo de DMCD aplicado ao tratamento de ARTP foi obtido um fluxo de permeado e rejeição de cor estáveis ao longo do tempo ($J_{\text{médio}} = 15,0$ e $J_{\text{final}} = 15,8 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ e $R_{\text{médio}} = 99,8$ e $R_{\text{final}} = 99,7 \%$). Fibras de poliéster geralmente são tingidas com corantes dispersos e foi observado um fluxo de permeado um pouco menor que o tratamento de DMCD aplicado à solução de corante PD.

Figura 28 – Fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de água residual do tingimento na cor preta de poliéster com a membrana de PTFE e resultado visual: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 3 h de tratamento e (c) solução de alimentação após 3 h de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

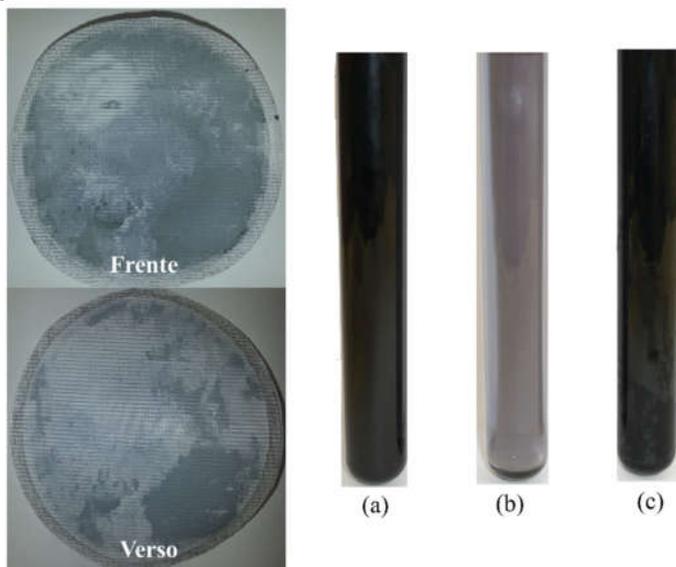
A presença de produtos químicos auxiliares, como equalizante, agentes antiequebra, ácidos, álcali, agentes dispersantes e agente redutor no banho de tingimento, conforme repassado pela empresa têxtil (DALPONTE, 2017), influenciou no desempenho do processo de DMCD. Agentes dispersantes são surfactantes aniônicos utilizados em baixa concentração no banho de tingimento e eles possivelmente foram repelidos pela superfície da membrana de PTFE.

4.3.2 Água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscosa

Também foi testado o processo de DMCD aplicado ao tratamento de água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscosa utilizando a membrana de PTFE, porém um desempenho efetivo não foi obtido. Aos 10 min de experimento, houve passagem da solução de alimentação na forma líquida para o lado de permeação. O processo de DMCD foi interrompido, uma vez que a membrana hidrofóbica foi

molhada pela solução de alimentação. Na Figura 29 é apresentado o resultado visual da membrana e das soluções após 10 min de experimento.

Figura 29 – Resultado visual da membrana e das soluções do processo de DMCD aplicado ao tratamento da água residual do tingimento na cor preta de algodão e viscosa com a membrana de PTFE: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 10 min de tratamento e (c) solução de alimentação após 10 min de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

Fibras de algodão e viscosa geralmente são tingidas com corantes reativos. Os corantes reativos presentes na amostra de ARTAV encontram-se na forma hidrolisada e não reagido. O molhamento da membrana de PTFE aos 10 min de experimento é atribuído à presença de produtos químicos auxiliares em alta concentração, como surfactantes, agentes antiquebra, sequestrantes e álcali (DALPONTE, 2017), conforme também foi observado pela alta condutividade da amostra de ARTAV (Tabela 12). Acredita-se que a presença de surfactantes catiônicos e não iônicos em alta concentração na solução de alimentação tenha causado o molhamento da membrana de PTFE. Conforme Lin et al. (2015), quando um surfactante entra em contato com a membrana de PTFE, a porção

hidrofóbica é adsorvida na superfície da membrana hidrofóbica, enquanto a porção hidrófila permanece na fase aquosa. Isso converterá a superfície hidrofóbica em superfície hidrofílica, reduzindo assim o ângulo de contato superficial aparente e facilitando a ocorrência de molhamento da membrana. Após 10 min de experimento, a solução de alimentação espalhou-se sobre a membrana e foi imediatamente absorvida pela matriz polimérica, não sendo possível medir um ângulo de contato superficial aparente.

Como reportado por Yarlagadda et al. (2011), o depósito significativo de solutos causado pela solução de alimentação pode danificar a superfície da membrana e permitir a passagem de pequenas quantidades de solutos não voláteis através da membrana. O desempenho da membrana no processo de DM pode ser comprometido quando um composto deposita irreversivelmente na superfície da membrana. A maioria dos compostos incrustantes, como componentes orgânicos (corantes), são removidos da superfície da membrana por limpeza física e/ou química adequada, mas alguns compostos, como por exemplo surfactantes, podem se unir quimicamente à superfície da membrana de maneira que não possam ser facilmente removidos. Os resultados de ATR-FTIR mostraram que houve uma redução da transmitância para a ligação C-F (Apêndice G), indicando que houve interação entre os componentes da ARTAV e a membrana durante o tratamento de DMCD. A ligação C-F é característica da hidrofobicidade da membrana de PTFE e os componentes presentes nessa água residual podem ter enfraquecido estas ligações. Apesar de que a análise de ATR-FTIR via intensidade de pico não seja tão confiável se comparado ao surgimento de uma nova banda, o fato de que a membrana tenha perdido o seu caráter hidrofóbico corrobora essa hipótese. Foi detectada por meio de análises de EDX a presença de alumínio, cloro, ferro, nitrogênio, oxigênio e sódio sobre a membrana após o experimento de DMCD (Apêndice D). Esses componentes indicam a presença de componentes corantes e outros produtos químicos auxiliares na superfície da membrana devido às suas interações físico-químicas.

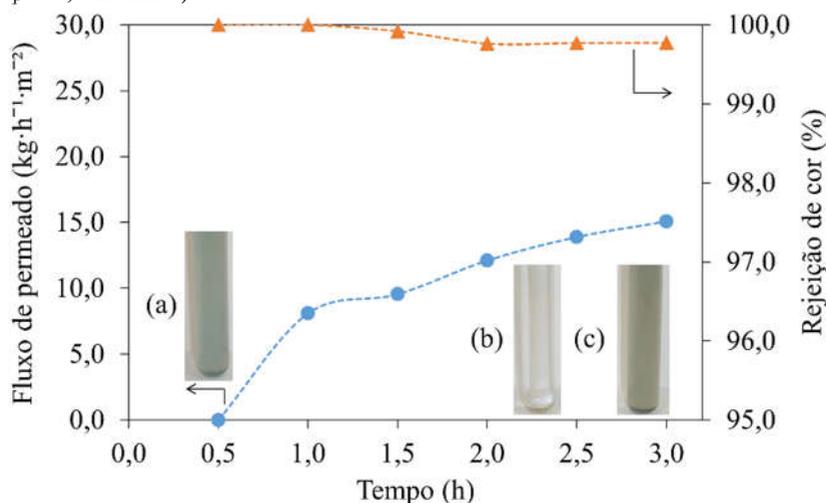
Para viabilizar o tratamento da água residual do tingimento de algodão e viscosa, o desenvolvimento de novas membranas que previnam o molhamento da membrana por surfactantes no processo de DMCD é necessário. Até o ano de 2017, foi encontrado na literatura (base de dados Web of Science e ScienceDirect) apenas uma publicação acadêmica que focou nesse tema (LIN et al., 2015). Além disso, pré-tratamentos específicos para remoção de surfactantes, como coagulação e precipitação

e adsorção, podem ser necessários para possibilitar a recuperação de água pelo processo de DMCD.

4.3.3 Efluente têxtil do tanque de equalização

Na Figura 30 é apresentado o fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD com a membrana de PTFE para o tratamento do efluente têxtil do tanque de equalização.

Figura 30 – Fluxo de permeado e rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de efluente têxtil do tanque de equalização com a membrana de PTFE e resultado visual: (a) solução de alimentação, (b) solução de permeado após 3 h de tratamento e (c) solução de alimentação após 3 h de tratamento (condições operacionais: $T_a = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2018).

Com o processo de DMCD aplicado ao tratamento de ETTE foi obtido um fluxo de permeado crescente e rejeição de cor estável ao longo do tempo ($J_{\text{médio}} = 9,8$ e $J_{\text{final}} = 15,1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e $R_{\text{médio}} = 99,9$ e $R_{\text{final}} = 99,8 \%$). O fluxo de permeado crescente ao longo do tempo de operação indica um molhamento progressivo da membrana de PTFE. A rejeição de cor decrescente ao longo do tempo de operação corrobora esse fato.

Para os experimentos de ARTP e ETTE, foi observado um aumento da condutividade elétrica (2567 e 300 % para ARTP e ETTE respectivamente), o que indicou a ocorrência de molhamento parcial da membrana. Isso ocorreu devido à presença de produtos químicos auxiliares nas amostras de ARTP e ETTE, conforme observado pelas suas condutividades (Tabela 12). Uma mudança na condutividade do fluxo de permeado pode ser ocasionada pela passagem de pequenos solutos, como íons, através dos maiores poros da membrana para o lado de permeação, especialmente no caso de molhamento parcial (QU et al., 2009). Apesar disso, obteve-se uma alta rejeição de cor durante todo o experimento. Não foi observada uma alteração relevante do ângulo de contato superficial aparente após os experimentos.

Os resultados de ATR-FTIR mostraram que os grupos funcionais da membrana de PTFE não apresentaram alterações com as águas residuais de ARTP e ETTE, indicando que a interação entre os componentes das soluções e a membrana foi restrita durante o tratamento de DMCD (Apêndice G). Foi detectada por meio de análises de EDX a presença de alumínio, cloro, ferro, nitrogênio, oxigênio, sódio e silício sobre as membranas após os experimentos de DMCD (Apêndice D). Esses componentes indicam a presença de componentes corantes e outros produtos químicos auxiliares na superfície da membrana devido às suas interações físico-químicas. A maior concentração de oxigênio nas membranas contaminadas é provavelmente causada também por ingredientes orgânicos e/ou biológicos das águas residuais têxteis.

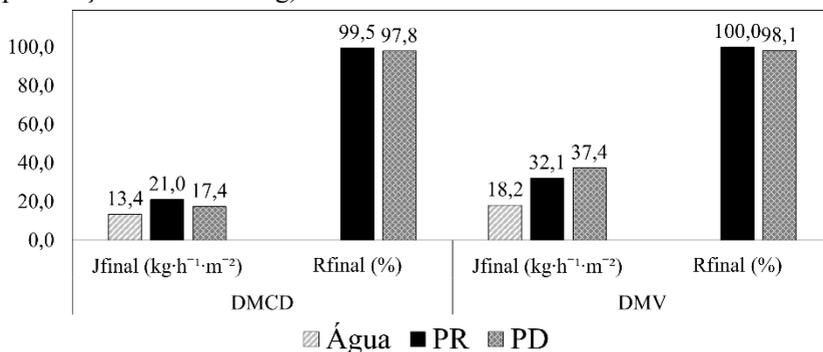
4.4 EXPERIMENTOS DE DMV COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CORANTES

Os corantes que apresentaram os melhores resultados de permeabilidade com o processo de DMCD foram escolhidos para os experimentos de DMV. Os resultados de fluxo de permeado e de rejeição de cor do processo de DMV aplicado a soluções sintéticas de corantes PR e PD utilizando a membrana de PTFE são apresentados a seguir.

4.4.1 Desempenho com corante reativo e disperso

Para o processo de DMV, é possível obter apenas os valores finais de permeabilidade devido à configuração da unidade experimental. Na Figura 31 é apresentado o fluxo final de permeado e a rejeição final de cor para água destilada e soluções sintéticas de corantes PR e PD ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nos processos de DMCD e DMV.

Figura 31 – Fluxo final de permeado e rejeição final de cor para água destilada e soluções sintéticas de corantes PR e PD ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nos processos de DMCD (condições operacionais: $T_a = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMV (condições operacionais: $T_a = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e vácuo médio no lado de permeação = -736 mmHg).



Fonte: Autor (2018).

Comparando-se com o processo de DMCD, um maior fluxo final de permeado com alta rejeição de cor foi obtido com o processo de DMV. Isso ocorreu devido ao aumento da diferença de pressão (força motriz) pelo vácuo entre os lados da membrana. Assim como para o processo de DMCD, foi obtido um maior fluxo de permeado com as soluções de corantes do que com água. Todavia no processo de DMV foi obtido um maior fluxo final de permeado com o corante disperso, o que não foi observado no processo de DMCD. Apesar disso, a maior rejeição final de cor foi obtida com o corante reativo devido à repulsão das moléculas aniônicas do corante PR.

Qu et al. (2014) obtiveram um decréscimo do ângulo de contato superficial aparente após o processo de DMV aplicado ao tratamento de uma solução de corante reativo utilizando uma membrana de PP. Porém, para o presente trabalho foi obtido um incremento do ângulo de contato superficial aparente positivo para o corante PR (IAC = 2,9 %) e um decréscimo do ângulo de contato superficial aparente para o corante PD (IAC = -11,7 %). Acredita-se que a pequena mudança do ângulo de contato superficial aparente não influencie consideravelmente o processo de DMV e esteja mais relacionado com a deposição de partículas sobre as membranas. Os resultados de ATR-FTIR mostraram que os grupos funcionais da membrana de PTFE não apresentaram alterações com os corantes PR e PD, indicando que a interação entre as soluções sintéticas

de corantes e a membrana foi restrita durante o tratamento de DMV (Apêndice G), assim como também observado para o processo de DMCD.

Visualmente foi observado um maior depósito de partículas de corantes sobre a membrana de PTFE com o processo de DMV do que com o processo de DMCD, devido à maior diferença de pressão entre os lados da membrana. Devido ao maior fluxo de permeado, a configuração de DMV induz uma maior polarização por concentração no lado de alimentação do que a configuração de DMCD. Isso pode resultar em *fouling* severo em um processo de longa duração de DMV, aumentando o risco de molhamento dos poros. Foi detectada por meio de análises de EDX a presença de cloro, nitrogênio, oxigênio e sódio sobre as membranas após os experimentos de DMCD (Apêndice D). Esses componentes indicam a presença de componentes corantes na superfície da membrana devido às suas interações físico-químicas.

4.5 COMPARAÇÃO COM ESTUDOS DE DMCD E DMV PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

Os resultados do presente trabalho foram comparados com dados disponíveis na literatura sobre o processo de DM aplicados a águas residuais têxteis. No Apêndice B é apresentado um resumo dos fluxos de permeado e rejeições de cor dos processos de DMCD e DMV para as membranas de PA, PTFE e PP do presente trabalho. Na Tabela 13 é apresentada uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis até o ano de 2017 conforme base de dados Web of Science e ScienceDirect.

Apesar de que outros fatores como temperaturas de operação e propriedades da alimentação afetem o processo de DM, além das próprias características da membrana, os resultados do presente trabalho foram satisfatórios quando comparados à literatura. Para o processo de DMCD aplicado à água residual de corante reativo, o melhor resultado do presente trabalho é 47,6 % maior que o melhor resultado da literatura. Para o processo de DMCD aplicado à água residual do tingimento de poliéster, o resultado se igualou ao valor da literatura, que também utilizou uma membrana comercial de PTFE.

Tabela 13 – Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	Rejeição de cor (%)	Solução de alimentação	Material da membrana	Referência
DMCD				
Corante reativo				
9,5	99,9	Corante reativo PR CI 20505 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PVDF + nanocompósito	Mokhtar et al. (2015b)
16,3	100,0	Corante reativo ($5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PP	Calabro et al. (1990)
24,0	99,6	Corante PR CI 20505 ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PTFE	Presente trabalho
Água residual do tingimento de poliéster				
15,0	N/A	-	PTFE	Lin et al. (2015)
15,0	99,8	-	PTFE	Presente trabalho
Efluente têxtil do tanque de equalização				
15,0	72,0-89,0	-	PVDF + nanocompósito	Mokhtar et al. (2016)
9,8	99,9	-	PTFE	Presente trabalho
DMV				
26,5	100,0	Corante PR CI 20505 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PP (pressão de vácuo de $-7,5 \text{ mmHg}$)	Criscuoli et al. (2008)
32,2	100,0	Corante PR CI 20505 ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PTFE (pressão de vácuo de -736 mmHg)	Presente trabalho

Fonte: Autor (2018).

Para o processo de DMCD aplicado a efluente têxtil do tanque de equalização, o resultado do presente trabalho é 53,2 % menor que o melhor resultado da literatura, que utilizou uma membrana fabricada em escala laboratorial. Apesar disso, deve-se considerar a utilização de membrana comercial neste trabalho, o que pode acelerar o processo de comercialização do processo de DM, já que essa tecnologia ainda não está implementada industrialmente. Para o processo de DMV aplicado à água residual de corante reativo, o melhor resultado do presente trabalho é 21,3 % maior que o melhor resultado da literatura.

Assim, os resultados do presente trabalho comprovam a potencialidade de tratamento de águas residuais têxteis pelos processos de DMCD e DMV. Destaca-se a contribuição do presente trabalho sobre a utilização de soluções sintéticas contendo corantes dispersos, fato este que ainda apresenta uma lacuna na literatura.

4.6 POTENCIALIDADE DO PROCESSO DE DM COM RESULTADOS DE PSM CONVENCIONAIS APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

A comparação entre o processo de DM e PSM convencionais é importante para comprovar que a DM pode atingir resultados satisfatórios. Na Tabela 14 é apresentada uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura de PSM convencionais aplicados ao tratamento de águas residuais têxteis.

Apesar de que outros fatores como temperaturas de operação, propriedades da alimentação e diferença de pressão afetem os PSM convencionais e o processo de DM, além das próprias características da membrana, os resultados do presente trabalho foram satisfatórios quando comparados à literatura.

Os processos de NF e UF são os mais utilizados para o tratamento de águas residuais têxteis. Apesar de que a maioria dos fluxos de permeado reportados estejam maiores do que os do presente trabalho, observa-se uma maior rejeição de cor com o processo de DM, o que possibilitaria a sua implementação para o reúso de água na indústria têxtil. Além disso, ressalta-se que a principal vantagem do processo de DM é a possibilidade de aproveitamento energético da água residual têxtil.

Tabela 14 – Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura de PSM convencionais aplicados ao tratamento de águas residuais têxteis.

Processo	Fluxo de permeado (kg·h⁻¹·m⁻²)	Rejeição de cor (%)	Solução de alimentação	Material da membrana	Referência
NF	48,0 e 40,0	92,0 e 95,0	Corante reativo e disperso (100 mg·L ⁻¹)	Polietersulfona e álcool polivinílico	Babu e Murthy (2017)
NF	31,2	90,0	Corante vermelho reativo 141 (15 mg·L ⁻¹)	PVDF e aditivo Brij-58	Nikoee e Saljoughi (2017)
UF	170,0	99,1	Corante azul reativo 2 (50 mg·L ⁻¹)	Polietersulfona	Lin et al. (2016)
DMCD	24,0	99,6	Corante PR CI 20505 (30 mg·L ⁻¹)	PTFE	Presente trabalho
DMV	37,4	100,0	Corante PD (30 mg·L ⁻¹)	PTFE	Presente trabalho

Fonte: Autor (2018).

Mozia et al. (2009a) e Mozia, Tomaszewska e Morawski (2006, 2007) obtiveram melhores resultados com o processo de DMCD do que com UF aplicada a soluções sintéticas de corantes, devido ao *fouling* significativo observado na UF. Ressalta-se ainda o baixo número de publicações do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis e que novos estudos são necessários para comprovar a sua potencialidade.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho foi comprovada a potencialidade de aplicação dos processos de DMCD e DMV ao tratamento de soluções sintéticas de corantes reativos e dispersos e águas residuais têxteis reais. Uma recuperação de água com alta rejeição de cor no lado de permeação e concentração de compostos não voláteis no lado de alimentação foram obtidas utilizando membranas planas comerciais de PA, PTFE e PP.

As membranas de PTFE e PP apresentaram os melhores resultados de permeabilidade no processo de DMCD, devido ao adequado diâmetro médio dos poros, alta porosidade volumétrica, alta hidrofobicidade, baixo grau de absorção de líquido e uma morfologia superficial superior uniforme. A membrana de PA resultou em baixos fluxos de permeado, principalmente devido à sua estrutura densa, o que permitiu a difusão de apenas algumas moléculas de vapor d'água através da membrana. Entre as três membranas, a que apresentou os melhores resultados foi a membrana de PTFE. A membrana de PP também apresentou ótimos resultados.

Apesar de que atualmente várias membranas são reportadas na literatura para o processo de DM, a sua comercialização ainda é restrita pela falta de membranas de alto desempenho que estejam comercialmente disponíveis. Além do desenvolvimento de membranas em escala laboratorial, a investigação de membranas comerciais pode oferecer uma outra perspectiva. São necessários avanços significativos para que o processo de DM alcance custo competitivo e crescimento no mercado.

As classes de corantes influenciaram no desempenho do processo de DMCD, devido às diferentes interações físico-químicas entre os corantes e a matriz polimérica da membrana. Os resultados de potencial zeta superficial mostraram um valor negativo em condições neutra e alcalina; assim compostos aniônicos dos corantes reativos foram repelidos pelas superfícies negativas das membranas de PTFE e PP e apresentaram maiores fluxos médios de permeado do que os corantes dispersos. Já os grupos cromógenos dos corantes não apresentaram uma tendência completa de maiores fluxos de permeado e sua influência no processo de DM precisaria ser mais estudada.

As soluções das águas residuais têxteis apresentaram diferentes desempenhos de fluxo de permeado ao longo do tempo com alta rejeição de cor no processo de DMCD utilizando a membrana de PTFE. Isso ocorreu devido às diferentes concentrações de produtos químicos auxiliares em cada solução. Já para a solução de ARTAV não foi possível

aplicar o processo de DMCD, devido ao molhamento da membrana de PTFE por surfactantes catiônicos e não iônicos em alta concentração.

O processo de DMV apresentou um fluxo final de permeado maior do que o processo de DMCD, devido à maior força motriz resultante da pressão de vácuo no lado de permeação. Apesar disso, o processo de DMCD apresenta uma menor tendência à deposição de corantes sobre a membrana, reduzindo assim o fenômeno de polarização por concentração e, conseqüentemente, o *fouling*.

Deposição de corantes sobre a superfície da membrana foi observada por meio de fotomicrografias de MEV e análises de EDX. Apesar disso, não foi obtido um declínio imediato do fluxo de permeado durante os experimentos de DM, devido ao baixo tempo de operação e baixa concentração de corante. Uma pequena diminuição da hidrofobicidade das membranas de PTFE e PP foi observada, porém isso não comprometeu o processo de DM.

Embora o processo de DM apresente resultados promissores no tratamento de águas residuais têxteis, mais pesquisas devem ser realizadas para viabilizar sua implementação industrial. Ainda existe uma ampla área de pesquisa e algumas sugestões de temas futuros do processo de DM aplicado a águas residuais têxteis são descritas a seguir:

- a) Influência de diferentes concentrações de corantes e maiores tempos de operação para melhor entendimento da deposição de solutos nas membranas e sua influência na permeabilidade;
- b) Influência de outras classes de corantes como, por exemplo, corantes básicos, que são compostos catiônicos e grupos cromógenos (cores) de corantes;
- c) Influência de surfactantes no processo de DM;
- d) Influência das condições operacionais para otimização do processo de DM por meio de um planejamento experimental;
- e) Desenvolvimento de novos materiais para as membranas de DM, já que a maioria das membranas comerciais utilizadas atualmente são fabricadas especificamente para o processo de microfiltração;
- f) Avaliação de limpeza física e/ou química das membranas para recuperação da membrana com possibilidade de reutilização;
- g) Análise da viabilidade econômica do processo de DM aplicado à indústria têxtil.

Após mais pesquisas e melhor entendimento, é possível analisar a aplicabilidade do processo de DM em escala industrial por meio da

instalação de uma unidade piloto próximo a uma máquina de tingimento. Assim, é possível também avaliar a influência da água de reúso (fluxo de permeado) no tingimento de amostras de tecidos e verificar a possibilidade de reutilizar o fluxo retido no processo de tingimento.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 19 nov. 2017.

ABU-ZEID, M. A. E. R. et al. A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. **Desalination**, v. 356, p. 1-14, 2015.

ADHAM, S. et al. Application of Membrane Distillation for desalting brines from thermal desalination plants. **Desalination**, v. 314, p. 101-108, 2013.

ADNAN, S. et al. Commercial PTFE membranes for membrane distillation application : Effect of microstructure and support material. **Desalination**, v. 284, p. 297-308, 2012.

AKBARI, A.; REMIGY, J. C.; P. APTEL. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chem. Eng. Pro.**, v. 41, p. 601-609, 2002.

ALAM, M. N.; CHRISTOPHER, L. P. A novel, cost-effective and eco-friendly method for preparation of textile fibers from cellulosic pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 253-258, 2017.

ALI, A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. Optimization of module length for continuous direct contact membrane distillation process. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 110, p. 188-200, 2016.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, v. 287, p. 2-18, 2012.

ALKLAIBI, A. M.; LIOR, N. Membrane-distillation desalination: Status and potential. **Desalination**, v. 171, n. 2, p. 111-131, 2005.

ALTURKI, A. A. et al. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1-2, p. 206-215, 2010.

AN, A. K. et al. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**, v. 103, p. 362-371, 2016.

AN, A. K. et al. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 57-67, 2017.

ANDERSON, S. I.; KJELLANDER, N.; RODESJO, B. Design and field testes of a new membrane distillation desalination process. **Desalination**, v. 56, p. 345-354, 1985.

ANEESH, V. et al. Distillation technology and need of simultaneous design and control: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 104, p. 219-242, 2016.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

ASHOOR, B. B. et al. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. **Desalination**, v. 398, p. 222-246, 2016.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; QTAISHAT, M. Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. **Desalination**, v. 174, p. 87-96, 2005.

BELLINCANTA, T. et al. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v. 21, p. 229-232, 2011.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BERNARDIN, J. D. et al. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 5, p. 1017-1033, 1997.

BET-MOUSHOUL, E. et al. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 29-46, 2015.

BHADRA, M.; ROY, S.; MITRA, S. Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 378, p. 37-43, 2016.

BODELL, B. R. **Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation**. United States Patent Serial No. 285.032, 1963.

BONYADI, S.; CHUNG, T. S. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic – hydrophobic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 306, p. 134-146, 2007.

BUSH, J. A.; VANNESTE, J.; CATH, T. Y. Membrane distillation for concentration of hypersaline brines from the Great Salt Lake: Effects of scaling and fouling on performance, efficiency and salt rejection. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 78-91, 2016.

CALABRO, V. et al. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. **Desalination**, v. 78, p. 257-277, 1990.

CALABRO, V.; DRIOLI, E.; MATERA, F. Membrane distillation in the textile wastewater treatment. **Desalination**, v. 83, p. 209-224, 1991.

CAMACHO, L. M. et al. Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications. **Water**, v. 5, p. 94-196, 2013.

CHIAM, C. K.; SARBATLY, R. Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment-A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 74, p. 27-54, 2014.

CHRISTIE, R. M. **Environmental aspects of textile dyeing**. [s.l.] Woodhead Publishing in Textiles, 2007.

CHUNG, H. W. et al. Multistage vacuum membrane distillation (MSVMD) systems for high salinity applications. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 128-141, 2016.

CRISCUOLI, A. et al. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**, v. 42, p. 5031-5037, 2008.

CRISCUOLI, A.; BAFARO, P.; DRIOLI, E. Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic. **Desalination**, v. 323, p. 17-21, 2013.

DALPONTE, F. **Informações tingimento** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <heloramlow@gmail.com> em 14 dez. 2017.

DOLZAN, N. **Tingimento de Fibras Sintéticas com Corantes Dispersos**. 2004. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DOW, N. et al. Demonstration of membrane distillation on textile waste water: assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 3, p. 433-449, 2017.

DOW CHEMICAL COMPANY. **FILMTEC Membranes Basics of RO and NF: Membrane Description**. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0042/0901b80380042dd8.pdf>. Acesso em: 19 out. 2017.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, p. 56-84, 2015.

EL-BOURAWI, M. S. et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal of Membrane Science**, v. 285, p. 4-29, 2006.

ELEIWI, F. et al. Dynamic modeling and experimental validation for direct contact membrane distillation (DCMD) process. **Desalination**, v. 384, p. 1-11, 2016.

EYKENS, L. et al. How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled. **Desalination**, v. 399, p. 105-115, 2016a.

EYKENS, L. et al. How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 9333-9343, 2016b.

EYKENS, L. et al. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 36-51, 2017.

FINDLEY, M. E. Vaporization through porous membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 6, p. 226-230, 1967.

FINDLEY, M. E. et al. Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes. **AIChE Journal**, v. 15, p. 483-489, 1969.

FONG'S EUROPE GMBH. **Sustainability that pays off**. Disponível em: <http://www.bluecompetence.net/documents/1848986/3365500/Fongs_1E/36cebb53-f53d-4015-a07e-72e1195277c7?jsessionid=B2C15CAB5288D62A90BDE72C33B3841A>. Acesso em: 25 set. 2017.

GABELMANA, A.; HWANGB, S.-T. Hollow fiber membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 61-106, 1999.

- GE, Q. et al. Polyelectrolyte-promoted Forward Osmosis-Membrane Distillation (FO-MD) hybrid process for dye wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 6236-6243, 2012.
- GOH, P. S. et al. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**, v. 391, p. 43-60, 2016.
- GOH, S. et al. Fouling and wetting in membrane distillation (MD) and MD-bioreactor (MDBR) for wastewater reclamation. **Desalination**, v. 323, p. 39-47, 2013.
- GORE, D. W. Gore-Tex membrane distillation. In: PROCEEDINGS OF THE 10TH ANNUAL CONVENTION ON THE WATER SUPPLY IMPROVEMENT ASSOCIATION, Honolulu, 1982. **Anais...Honolulu**, 1982.
- GRYTA, M. The study of performance of polyethylene chlorinetrifluoroethylene membranes used for brine desalination by membrane distillation. **Desalination**, v. 398, p. 52-63, 2016.
- GRZECHULSKA-DAMSZEL, J.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. **Catalysis Today**, v. 156, p. 295-300, 2010.
- GÜRSES, A. et al. **Dyes and Pigments**. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.
- HILAL, N. et al. Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy. **Desalination**, v. 177, p. 187-199, 2005.
- HILDEBRAND, C. **Reúso de água de efluentes do tingimento da indústria têxtil utilizando sistemas de membranas**, 2010. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- HITSOV, I. et al. Modelling approaches in membrane distillation: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 48-64, 2015.
- HUO, Y. et al. Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 1, p. 106-112, 2013.

IEMI. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira - Brasil Têxtil 2015., **Relatório**. [s.l.], 2016.

IEMI; SINTEX. **Indústria Têxtil de Santa Catarina, Perspectivas e Desafios para o Crescimento**. Disponível em: <http://www.sintex.org.br/arquivos/249_ap_sintex-2015_final.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2017.

KANT, R. Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. **Natural Science** **4**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KARAM, A. M. et al. Analysis of direct contact membrane distillation based on a lumped-parameter dynamic predictive model. **Desalination**, v. 402, p. 50-61, 2016.

KARAM, A. M.; LALEG-KIRATI, T. M. Electrical equivalent thermal network for direct contact membrane distillation modeling and analysis. **Journal of Process Control**, v. 47, p. 87-97, 2016.

KATSANDRI, A. A theoretical analysis of a spacer filled flat plate membrane distillation modules using CFD: Part II: Temperature polarisation analysis. **Desalination**, v. 408, p. 166-180, 2017.

KEZIA, K. et al. Direct contact membrane distillation for the concentration of saline dairy effluent. **Water Research**, v. 81, p. 167-177, 2015.

KHAYET, M. et al. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. **Desalination**, v. 192, n. 192, p. 105-111, 2006.

KHAYET, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, n. 1-2, p. 56-88, 2011.

KIM, H.-C. et al. Membrane distillation combined with an anaerobic moving bed biofilm reactor for treating municipal wastewater. **Water Research**, v. 71, p. 97-106, 2015.

KIM, S.; WOO, D.; CHO, J. Application of direct contact membrane distillation process to treat anaerobic digestate. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 20-28, 2016.

LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control - a review. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 321-348, 2009.

LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 124, n. 1, p. 1-25, 1997.

LI, Y.; TIAN, K. Application of vacuum membrane distillation in water treatment. **J. Sustainable Development**, v. 2, n. 3, p. 183-186, 2009.

LIAO, Y.; WANG, R.; FANE, A. G. Fabrication of Bioinspired Composite Nano fiber Membranes with Robust Superhydrophobicity for Direct Contact Membrane Distillation. **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 6335-6341, 2014.

LIN, P. J. et al. Prevention of surfactant wetting with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 511-520, 2015.

LIN, S. et al. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 1, n. 11, p. 443-447, 2014.

LIU, H.; WANG, J. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, n. July 2013, p. 307-315, 2013.

LIU, X. et al. Enhanced performance of Fe₂O₃ doped yttria stabilized zirconia hollow fiber membranes for water treatment. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15618-15622, 2016.

LÓPEZ-MUNOZ, M. J. et al. Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 1, p. 194-201, 2009.

LUXBACHER, T. **The ZETA Guide: Principles of the streaming potential technique**. [s.l.] Anton Paar GmbH, 2014. 136 p.

MANNA, A. K.; PAL, P. Solar-driven flash vaporization membrane distillation for arsenic removal from groundwater: Experimental investigation and analysis of performance parameters. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 99, p. 51-57, 2016.

MARTÍNEZ-DÍEZ, L.; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, M. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 2, p. 265-273, 1999.

MARTÍNEZ, L.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M. Effects of membrane and module design improvements on flux in direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 205, p. 97-103, 2007.

- MOKHTAR, N. M. et al. Physicochemical study of polyvinylidene fluoride–Cloisite15A® composite membranes for membrane distillation application. **RSC Adv.**, v. 4, n. 108, p. 63367-63379, 2014.
- MOKHTAR, N. M. et al. Preparation and characterization of PVDF membranes incorporated with different additives for dyeing solution treatment using membrane distillation. **Desalination Water Treatment**, v. 56, p. 1999-2012, 2015a.
- MOKHTAR, N. M. et al. Performance evaluation of novel PVDF-Cloisite 15A hollow fiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation. **RSC Advances**, v. 5, n. 48, p. 38011-38020, 2015b.
- MOKHTAR, N. M. et al. Membrane distillation technology for treatment of wastewater from rubber industry in Malaysia. **Procedia CIRP**, v. 26, p. 792-796, 2015c.
- MOKHTAR, N. M. et al. The potential of direct contact membrane distillation for industrial textile wastewater treatment using PVDF-Cloisite 15A nanocomposite membrane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 284-293, 2016.
- MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. The potential of membrane distillation in recovering water from hot dyeing solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 71-78, 2014.
- MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. Dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation using polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 5, p. 471-479, 2015.
- MOKHTAR, N. M. M.; LAU, W. J. J.; GOH, P. S. S. Effect of Hydrophobicity Degree on PVDF Hollow Fiber Membranes for Textile Wastewater Treatment Using Direct Contact Membrane Distillation. **Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)**, v. 65, n. 4, p. 77-81, 2013.
- MOZIA, S. et al. Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis-membrane distillation system. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 1, p. 152-159, 2009a.
- MOZIA, S. et al. Application of anatase-phase TiO₂ for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor. **Desalination**, v. 241, n. 1-3, p. 97-105, 2009b.

- MOZIA, S. et al. Integration of photocatalysis and membrane distillation for removal of mono- and poly-azo dyes from water. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 666-672, 2010.
- MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Hybridization of photocatalysis and membrane distillation for purification of wastewater. **Catalysis Today**, v. 118, n. 1-2, p. 181-188, 2006.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, n. 1-2, p. 131-137, 2005.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. **Desalination**, v. 198, n. 1-3, p. 183-190, 2006.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation-Effectiveness of removal of three azo dyes from water. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 3-8, 2007.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 564 p.
- NGHIEM, L. D.; HAWKES, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 176-184, 2007.
- ORFI, J.; LOUSSIF, N.; DAVIES, P. A. Heat and mass transfer in membrane distillation used for desalination with slip flow. **Desalination**, v. 381, p. 135-142, 2016.
- PAL, P.; MANNA, A. K. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. **Water Research**, v. 44, n. 19, p. 5750-5760, 2010.
- PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis - uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, v. 21, p. 22-39, 1998.
- PHATTARANAWIK, J.; JIRARATANANON, R.; FANE, A. G. Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 212, p. 177-193, 2003.

QU, D. et al. Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 874-879, 2009.

QU, D. et al. Degradation of Reactive Black 5 in a submerged photocatalytic membrane distillation reactor with microwave electrodeless lamps as light source. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 54-59, 2014.

QUIST-JENSEN, C. A. et al. A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 505, p. 167-173, 2016a.

QUIST-JENSEN, C. A. et al. Direct contact membrane distillation for the concentration of clarified orange juice. **Journal of Food Engineering**, v. 187, p. 37-43, 2016b.

RÁ CZ, G. et al. Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 58, n. 2, p. 81-91, 2014.

RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: a state of the art review. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 9-10, p. 2565-2579, 2017.

RANDOVÁ, A. et al. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid + polymer membrane systems. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 475-485, 2017.

REZZADORI, K. **Caracterização de membranas de nanofiltração e osmose inversa submetidas à permeação de n-hexano e CO₂ denso**, 2014. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

REZZADORI, K. et al. Effect of dense CO₂ on polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes and permeation of mixtures of macauba oil (*Acrocomia aculeata*) and CO₂. **Journal of Membrane Science**, v. 481, p. 195-206, 2015.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010. 300 p.

SCHNIEDER, K.; VAN GASSEL, T. J. Membrane distillation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 56, p. 514-521, 1984.

- SERT, G. et al. Investigation of mini pilot scale MBR-NF and MBR-RO integrated systems performance-Preliminary field tests. **Journal of Water Process Engineering**, v. 12, p. 72-77, 2016.
- SHIRAZI, M. M. A. et al. Computational Fluid Dynamic (CFD) opportunities applied to the membrane distillation process: State-of-the-art and perspectives. **Desalination**, v. 377, p. 73-90, 2016.
- SIMON, A. et al. Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 153-162, 2013.
- SUMMERS, E. K.; ARAFAT, H. A.; V, J. H. L. Energy efficiency comparison of single-stage membrane distillation (MD) desalination cycles in different configurations. **DES**, v. 290, p. 54-66, 2012.
- SUSANTO, H. Towards practical implementations of membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 2, p. 139-150, 2011.
- SWAMINATHAN, J. et al. Membrane distillation model based on heat exchanger theory and configuration comparison. **Applied Energy**, v. 184, p. 491-505, 2016.
- TIJING, L. D. et al. Fouling and its control in membrane distillation - A review. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 215-244, 2014.
- TIJING, L. D. et al. Superhydrophobic nanofiber membrane containing carbon nanotubes for high-performance direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 502, p. 158-170, 2016.
- TOMASZEWSKA, M.; BIAŁOŃCZYK, L. Ethanol production from whey in a bioreactor coupled with direct contact membrane distillation. **Catalysis Today**, v. 268, p. 156-163, 2016.
- VAN KREVELEN, D. W.; HOFTYZER, P. J. **Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure**. 2. ed. New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1976. 620 p.
- WANG, J. et al. Porous β -Sialon planar membrane with a robust polymer-derived hydrophobic ceramic surface. **Journal of Membrane Science**, v. 535, n. March, p. 63-69, 2017.
- WANG, P.; CHUNG, T. S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 39-56, 2015.

WARSINGER, D. M. et al. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. **Desalination**, v. 356, p. 294-313, 2015.

WEYL, P. K. **Recovery of demineralized water from saline waters**. United States Patent Serial No. 3.340.186, 1967.

WORLD TRADE ORGANISATION. **World Trade Statistical Review 2016**, Disponível em: <https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/wts2016_e/wts16_toc_e.htm>. Acesso em: 26 jul. 2017.

WU, J. et al. Photothermal nanocomposite membranes for direct solar membrane distillation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 23712-23719, 2017.

XIE, M. et al. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. **Water Research**, v. 89, p. 210-221, 2016.

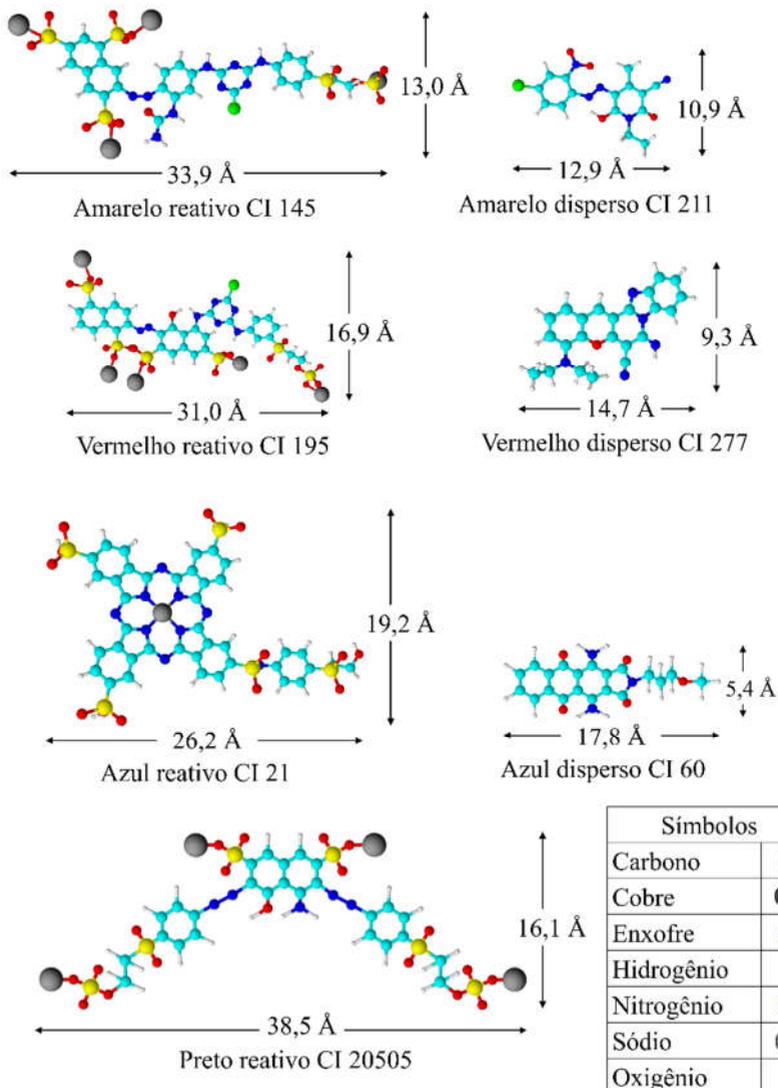
YUAN, M.; BOURELL, D.; DILLER, T. **Thermal Conductivity Measurements of Polyamide 12**, 2011. Disponível em: <<https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2011/2011-32-Yuan.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2017.

ZAMANI, F. et al. Impact of the surface energy of particulate foulants on membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 101-111, 2016.

ZHANG, Y. et al. Review of thermal efficiency and heat recycling in membrane distillation processes. **Desalination**, v. 367, p. 223-239, 2015.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. New York: VCH Publishers, 1991. 496 p.

APÊNDICE A – Estruturas tridimensionais e tamanhos dos corantes utilizados nos experimentos de DM (ilustradas utilizando o software ACD/ChemSketch 2016.2.2)



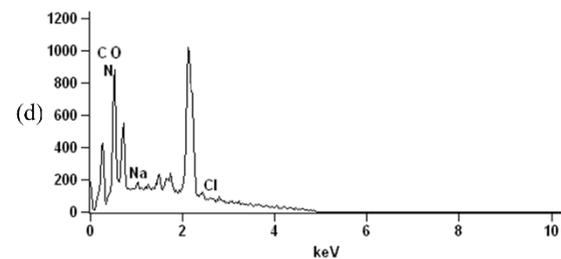
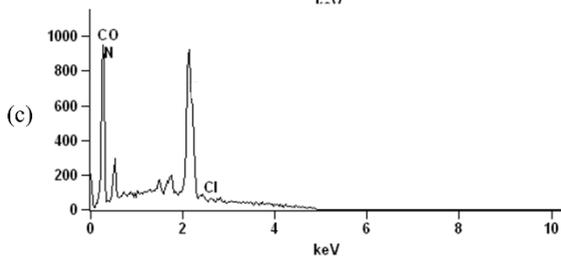
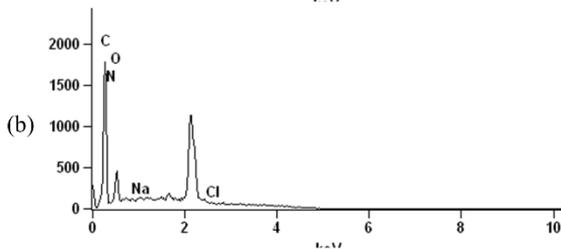
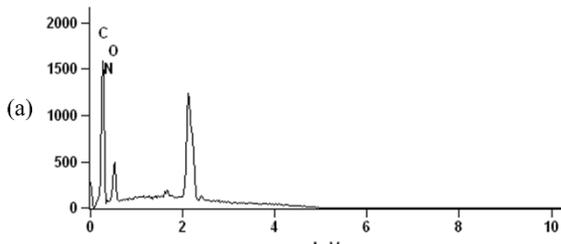
Fonte: Autor (2018).

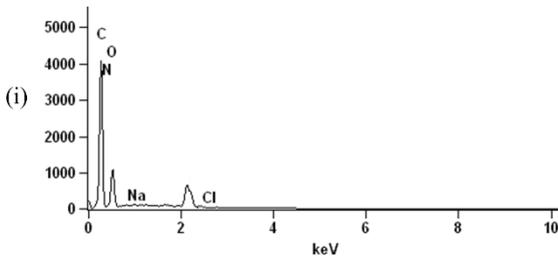
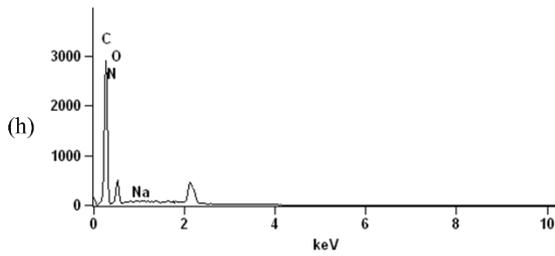
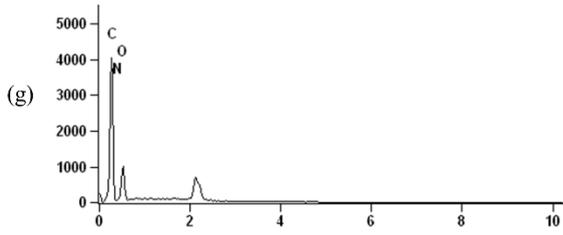
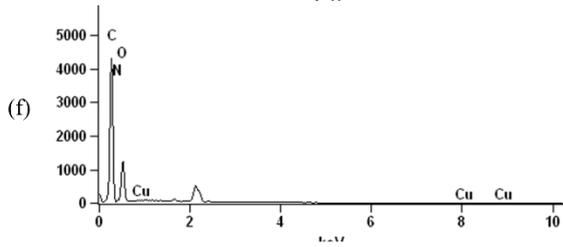
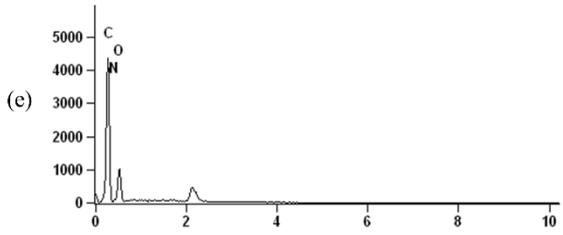
APÊNDICE B – Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e rejeição de cor (%) dos processos de DMCD e DMV para as membranas de PA, PTFE e PP do presente trabalho

Alimentação		Parâmetro	PA	PTFE	PP
DMCD	AR	$J_{\text{médio}}$	1,3	15,6	14,1
		$R_{\text{médio}}$	100,0	99,8	100,0
		J_{final}	1,4	17,0	21,0
		R_{final}	100,0	99,6	99,8
	AD	$J_{\text{médio}}$	2,8	9,1	1,3
		$R_{\text{médio}}$	99,4	99,9	100,0
		J_{final}	5,1	12,8	1,4
		R_{final}	99,0	99,4	100,0
	VR	$J_{\text{médio}}$	0,2	19,9	18,8
		$R_{\text{médio}}$	100,0	100,0	100,0
		J_{final}	0,2	17,9	18,6
		R_{final}	100,0	100,0	100,0
	VD	$J_{\text{médio}}$	1,0	15,2	17,7
		$R_{\text{médio}}$	99,8	100,0	100,0
		J_{final}	1,4	13,5	17,7
		R_{final}	99,8	100,0	100,0
	TR	$J_{\text{médio}}$	0,4	18,8	18,4
		$R_{\text{médio}}$	100,0	99,6	100,0
		J_{final}	0,1	18,9	18,9
		R_{final}	100,0	99,3	100,0
	TD	$J_{\text{médio}}$	0,8	16,4	24,3
		$R_{\text{médio}}$	97,1	98,7	96,3
		J_{final}	0,3	17,1	24,3
		R_{final}	96,2	98,4	95,9
PR	$J_{\text{médio}}$	0,7	24,0	22,7	
	$R_{\text{médio}}$	100,0	99,6	100,0	
	J_{final}	1,0	21,0	21,9	
	R_{final}	99,9	99,5	100,0	
PD	$J_{\text{médio}}$	0,3	19,6	18,8	
	$R_{\text{médio}}$	99,6	98,6	99,5	
	J_{final}	0	17,4	20,9	
	R_{final}	99,7	97,8	99,2	
ARTP	$J_{\text{médio}}$	-	15,0	-	
	$R_{\text{médio}}$	-	99,8	-	
	J_{final}	-	15,8	-	
	R_{final}	-	99,7	-	
ETTE	$J_{\text{médio}}$	-	9,8	-	
	$R_{\text{médio}}$	-	99,9	-	
	J_{final}	-	15,1	-	
	R_{final}	-	99,8	-	
DMV	PR	J_{final}	-	32,2	-
		R_{final}	-	100,0	-
	PD	J_{final}	-	37,4	-
		R_{final}	-	98,1	-

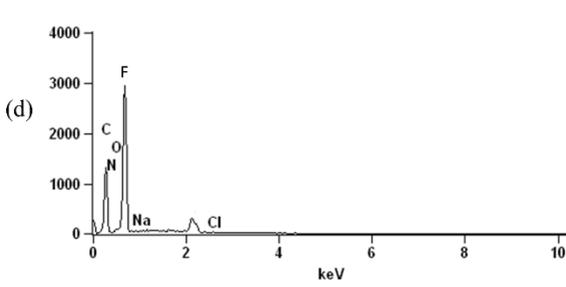
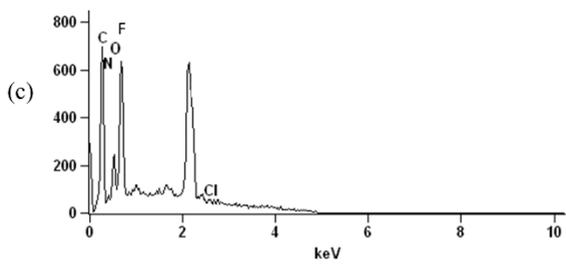
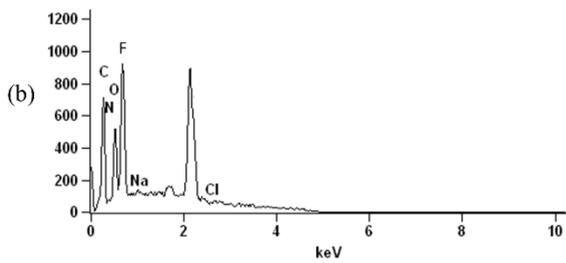
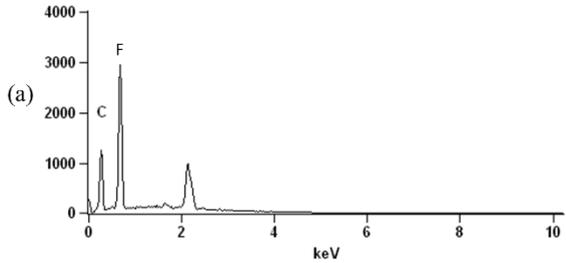
Fonte: Autor (2018).

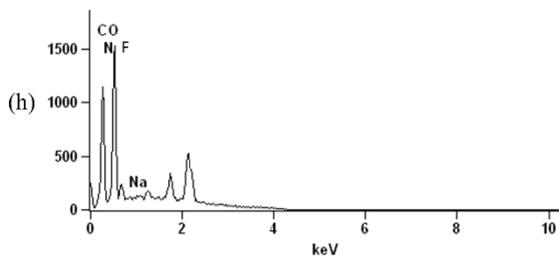
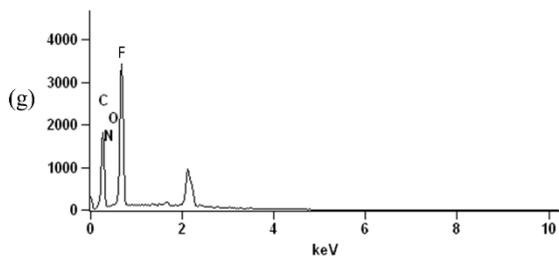
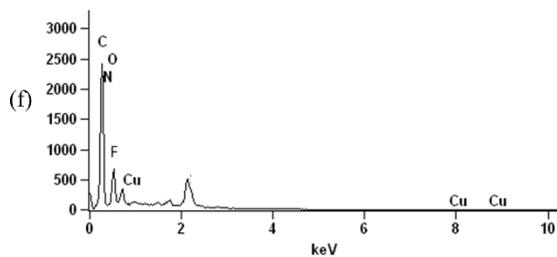
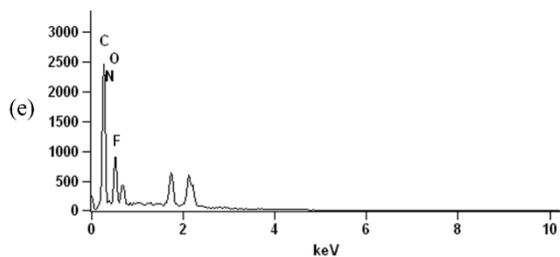
APÊNDICE C – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PA após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD

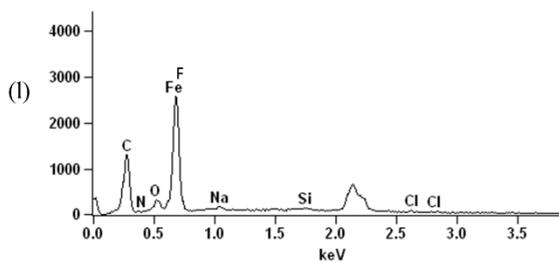
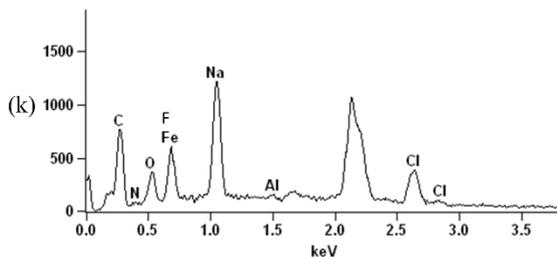
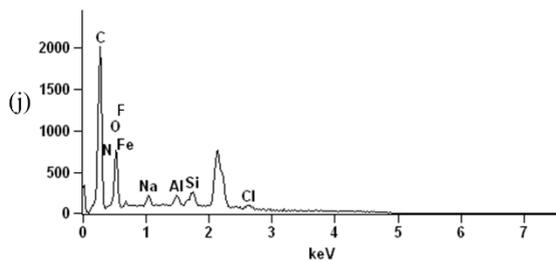
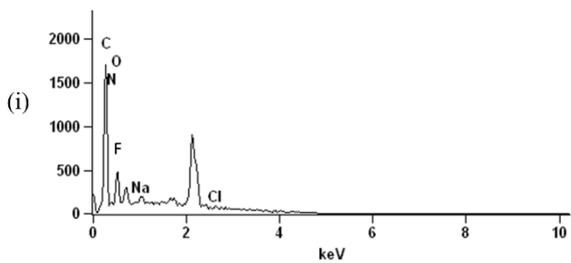


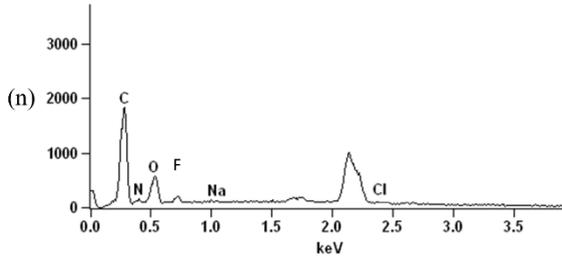
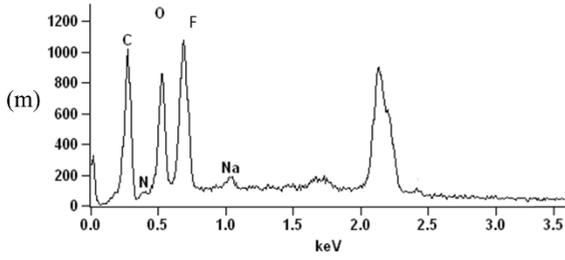


APÊNDICE D – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR, (i) PD, as águas residuais (j) ARTP, (k) ARTAV e (l) ETTE e após os experimentos do processo de DMV utilizando os corantes (m) PR e (n) PD

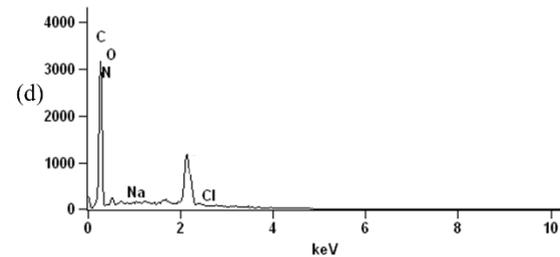
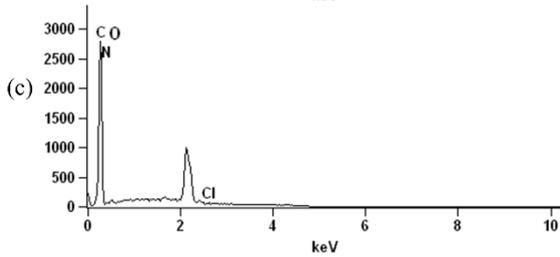
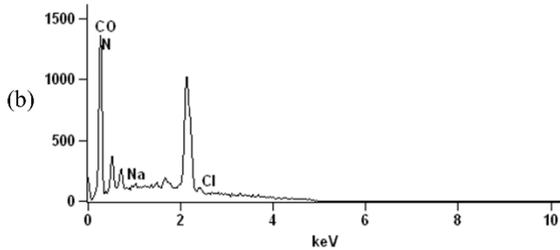
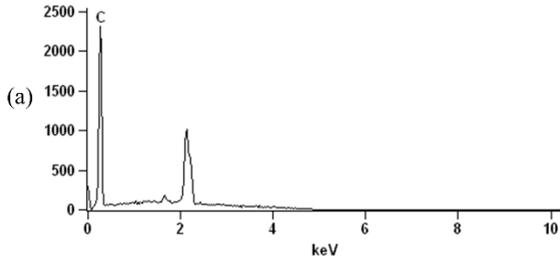


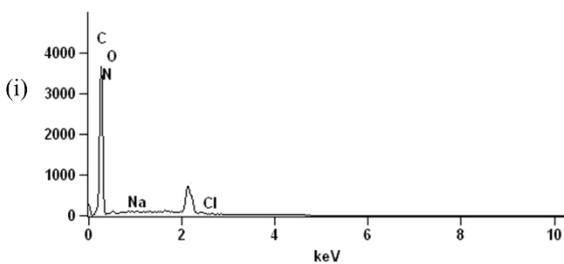
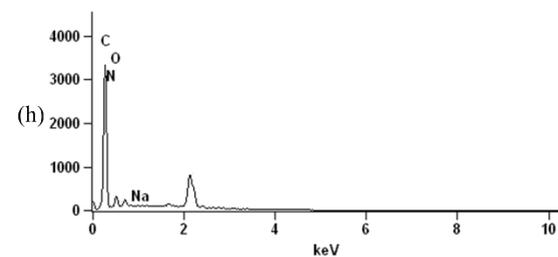
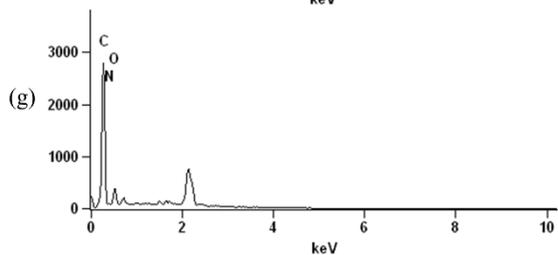
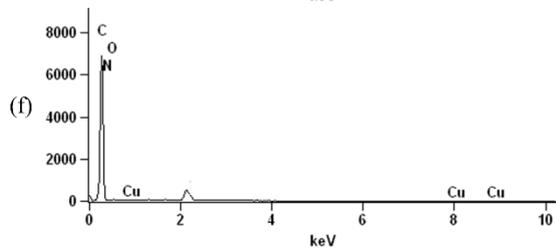
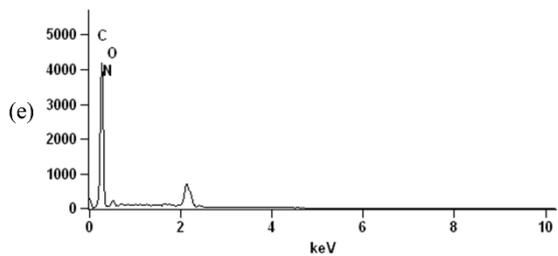




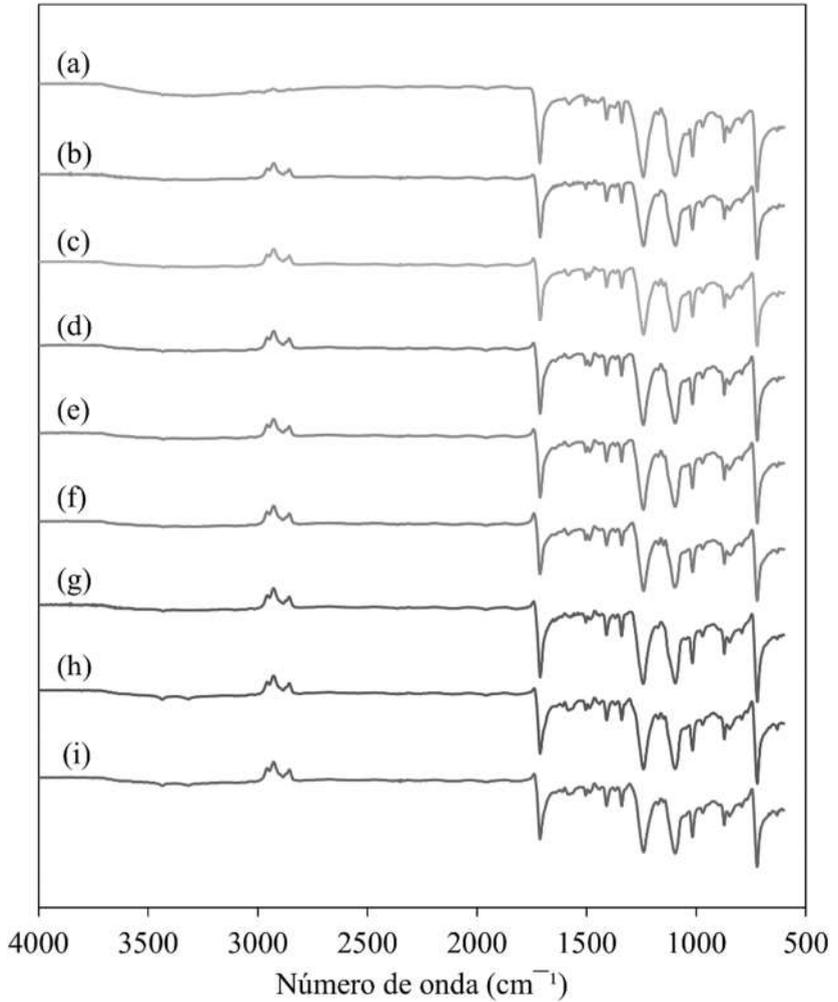


APÊNDICE E – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PP após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD

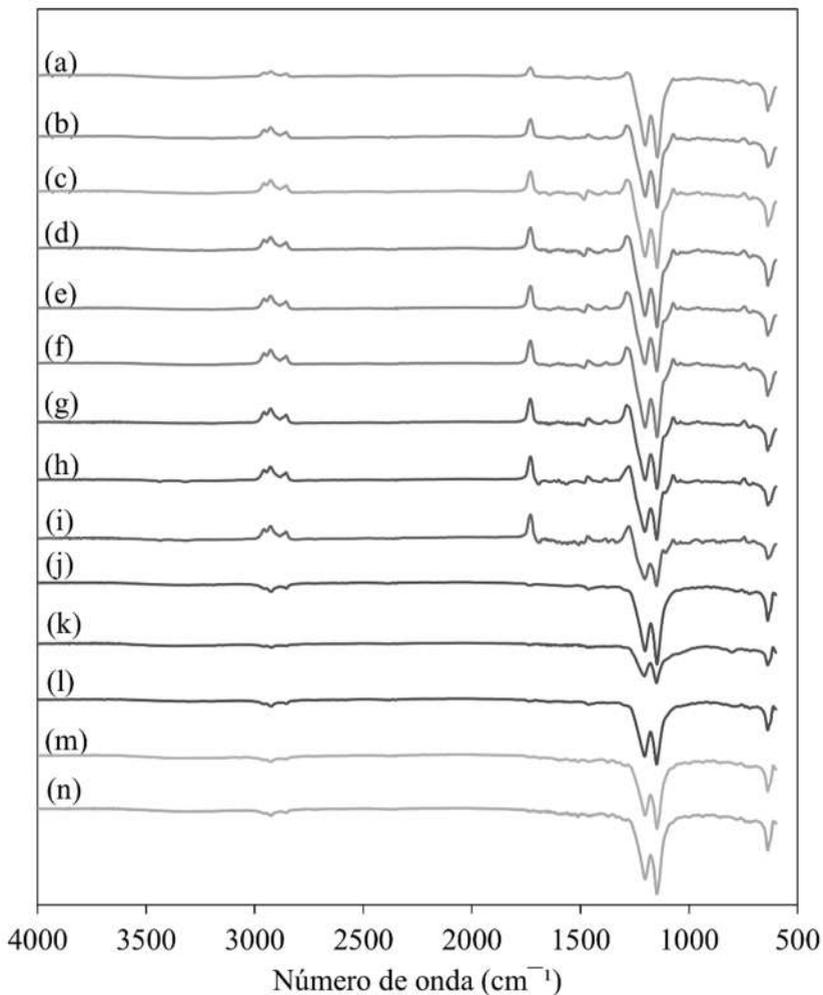




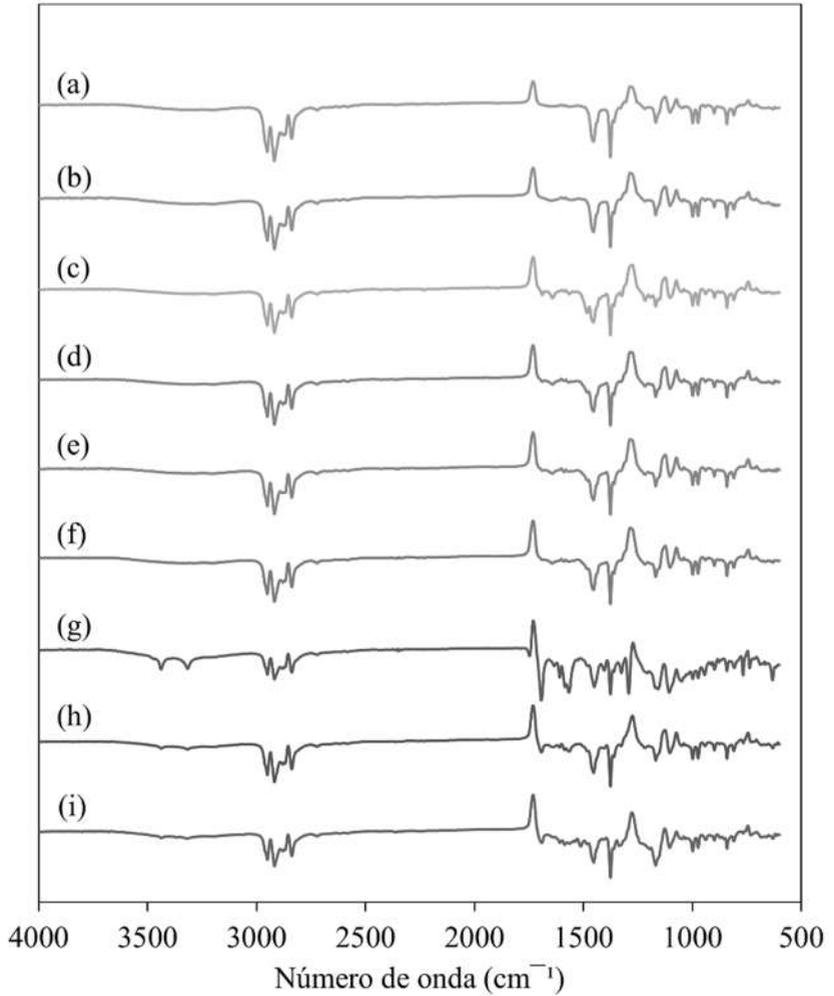
APÊNDICE F – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PA após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD



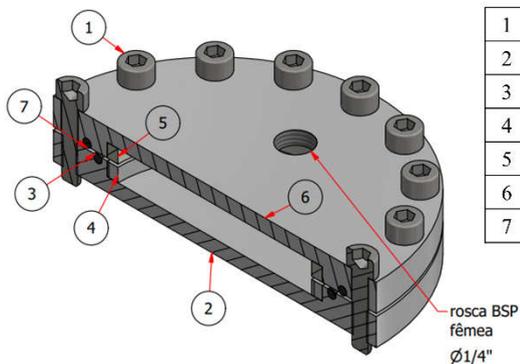
APÊNDICE G – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR, (i) PD, as águas residuais (j) ARTP, (k) ARTAV e (l) ETTE e após os experimentos do processo de DMV utilizando os corantes (m) PR e (n) PD



APÊNDICE H – Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PP após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes (b) AR, (c) AD, (d) VR, (e) VD, (f) TR, (g) TD, (h) PR e (i) PD



ANEXO A – Esquema do módulo da membrana (ilustrado por Hidrix Soluções Sustentáveis)



1	AS 1420 - 1973 - M6 x 25
2	Parte inferior
3	Anel de borracha inferior
4	Anel de aço inoxidável inferior
5	Anel de aço inoxidável superior
6	Parte superior
7	Anel de borracha superior

