

Regilene de Sousa Silva

**CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE
TÊXTIL USANDO DESTILAÇÃO POR MEMBRANA POR
CONTATO DIRETO**

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

Orientadora: Prof. Dr.^a Cintia Marangoni

Coorientadora: Prof. Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

Florianópolis - SC
2019

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

Silva, Regilene de Sousa

Condições ótimas para tratamento de efluente
têxtil usando destilação por membrana por contato
direto / Regilene de Sousa Silva ; orientadora,
Cintia Marangoni , coorientadora, Rita de Cássia
Siqueira Curto Valle, 2019.

117 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Corantes. 3. DMCD. 4.
Tingimento. 5. Planejamento fatorial. I. Marangoni
, Cintia. II. Valle, Rita de Cássia Siqueira Curto.
III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

**Condições ótimas para tratamento de efluente têxtil usando
destilação por membrana por contato direto**

por

Regilene de Sousa Silva

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle
Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Cintia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Dr.^a Luciana Prazeres Mazur,

Prof. Dr. Vinicyus Rodolfo Wiggers

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2019.

Dedico este trabalho ao meu maior exemplo de bondade, generosidade, dedicação e amor, *in memoriam* Josefa Pereira.

AGRADECIMENTOS

... de uma longa viagem.

Esta dissertação começou a partir de uma longa viagem, indo inicialmente do estado “Maranhão” para “Florianópolis- SC”, depois para “Blumenau-SC” e agora parei em “Florianópolis-SC” novamente, vi crescer, neste longo período amizades lindas da qual vou me lembrar todos os dias. Hoje quero agradecer aos companheiros(as) desta viagem:

A Deus, por tudo que fez, faz e ainda fará por mim.

Ao meu maior exemplo de amor, Josefa Pereira *in memoriam*.

A minha mãe Marilene Sousa, meu pai Reginaldo Moraes e meus avós Lindalva Oliveira e Valdeci Faustino pelo exemplo de vida e por terem priorizado a educação a mim e a meus irmãos, ainda que muitas vezes com dificuldades. E a toda a minha família e amigos, que mesmo com a distância sempre me apoiaram e torceram por mim.

Ao meu namorado Magno Andrade pelo amor, carinho, incentivo, paciência, compreensão e companheirismo de sempre.

As minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni e Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle por todos os ensinamentos, orientação, apoio, paciência e incentivos, sempre acreditando junto comigo que tudo vai dar certo.

A Carolina Cavalcanti pela amizade, prestatividade, paciência, muita ajuda, companhia nos experimentos, e principalmente pelas madrugadas no laboratório. Carol, tu és luz no mundo.

Aos colegas Roberta, Carlos e Heloisa por toda troca de conhecimento e ajuda. Roberta e Carlos também companheiros de madrugadas fazendo experimentos. Muito obrigada!

As amigas que o mestrado me deu Andressa De Rossi, Jéssica Mulinari, Monique Juna. Meninas vocês são demais, tudo foi mais fácil com a amizade de vocês.

A Tyron por ter embarcado comigo nessa viagem, do Maranhão para Santa Catarina em busca de um sonho. Ao Marcelo e Valdir pela recepção e toda ajuda.

As minhas amigas Amanda e Tarsila por todas as orações e palavras de incentivo.

À UFSC Campus Blumenau e todos os seus funcionários por nos proporcionar um ótimo espaço para trabalhar, especialmente à Prof.^a Dr.^a Catia Rosana Lange de Aguiar e Liliana por toda ajuda concedida.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), especialmente ao Américo, pela ajuda para as análises de MEV e EDX. À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos especialmente ao Leandro pela ajuda para as análises. Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP), especialmente ao Luis pela ajuda com as análises de ATR-FTIR.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade concedida.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) pelo apoio na realização deste trabalho- Código de Financiamento 001.

E quando se chega ao final da viagem, vemos que entre todos os acima nomeados muitos vão me acompanhar em futuras caminhadas. Até a próxima amigos. Muito obrigada por tudo!

RESUMO

No presente trabalho buscou-se determinar as condições ótimas de um processo de destilação por membrana por contato direto (DMCD) aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil com soluções sintéticas dos corantes preto reativo e preto disperso com a membrana plana comercial poli(tetrafluoretileno) (PTFE). Foi empregado um delineamento composto central rotacional constituído de um fatorial 2^3 , com repetições no ponto central de alguns experimentos, ao nível de 95% de confiança. Vazão de alimentação (V_a), Vazão de permeado (V_p) e Temperatura de alimentação (T_a) foram as variáveis independentes, fluxo final e a taxa de rejeição de cor as variáveis dependentes. Definiu-se que a melhor condição operacional aplicada ao tratamento das duas classes de corantes têxteis foi a mesma e igual a: $V_a = 4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_p = 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $T_a = 84 \text{ }^\circ\text{C}$. Obteve-se fluxo final máximo de $40,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o corante reativo, e $47,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o corante disperso. Taxas de rejeição acima de 99% foram observadas nos dois casos. Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental mostraram que quanto maior os valores da temperatura de alimentação e das vazões, maior o fluxo de permeado para ambas as classes de corantes estudadas. Foi observado que a taxa de rejeição de cor não depende das condições operacionais e sim das características das membranas e dos corantes. A caracterização das membranas utilizadas mostrou que não foi observado corantes depositados sobre a superfície e nem alteração dos grupos funcionais da membrana, aspecto importante visto que condições operacionais testadas foram acima das relatadas na literatura para tratamento de efluentes têxteis. Por fim, as condições ótimas determinadas foram aplicadas no tratamento de duas águas residuais têxteis reais: tingimento de algodão com o corante preto reativo e poliéster com o corante preto disperso. A utilização do processo DMCD não foi possível com o efluente do tingimento de algodão, o que foi atribuído à alta concentração de agentes químicos presentes levando a passagem de corante através da membrana. Já para o efluente com o corante disperso foi obtido um fluxo final de $41,9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e uma taxa de rejeição acima de 99%, valores estes próximos do obtido com as soluções sintéticas.

Palavras-chave: Corantes. DMCD. Tingimento. Planejamento fatorial.

ABSTRACT

The objective of the present work was to determine the optimal conditions of Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) process applied to the wastewater treatment of the textile industry with synthetic solutions of the reactive black and disperse black dyes and using a commercial flat poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) membrane. A central rotational compound design was used, consisting of a 2^3 factorial, with repetitions at the central point and some experiments at the 95% confidence level. Feed flow, (V_a), permeate flow, (V_p) and feed temperature (T_a) were defined as the independent variables, and final permeate flow and the color rejection rate were the dependent variables. It was determined that the best operational condition applied to the usage of the two classes of textile dyes were the same and equal to $V_a = 4 \text{ L.min}^{-1}$, $V_p = 1 \text{ L.min}^{-1}$ and $T_a = 84^\circ\text{C}$. The maximum permeate flux obtained was of $40.4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ for the reactive dye, and $47.3 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ for the disperse dye. Rejection rates above 99% were observed in both cases. The results from the experimental design showed that the higher the temperature and flow values, the higher the permeate flux for both classes of dyes studied. It has been observed that the color rejection does not depend on the operating conditions but the characteristics of the membranes and the dyes. The characterization of the membranes used showed that no dyes were deposited on the surface, and no alteration of the functional groups of the membrane was observed - an important aspect since in this study the operating conditions tested were above those reported in the literature for treatment of textile effluents. Finally, the determined optimum conditions were applied in the treatment of two real textile wastewaters: cotton dyeing with the reactive black dye and polyester with the disperse black dye. The use DCMD process was not possible with the cotton dye effluent, which was attributed to the high concentration of chemical agents present leading to the passage of dye through the membrane. For the effluent with the disperse dye, a final flow of $41.9 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ and a rejection rate above 99% were obtained, values close to that obtained with the synthetic solutions.

Keywords: Dye. DCMD. Dyeing. Factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de DM.	37
Figura 2 - Configurações do processo de DM: (a) DCMD; (b) VMD; (c) SGMD; (d) AGMD.....	38
Figura 3 - Representação do ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.	44
Figura 4 - Processo de tingimento do corante PR em algodão.....	57
Figura 5 - Processo de tingimento do corante PD em poliéster.....	58
Figura 6 - Fotografia do módulo de permeação aberto (a) e módulo fechado (b).....	58
Figura 7 - Diagrama esquemático da unidade de DMCD.	62
Figura 8 - Diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos ($\alpha=0,05$) do efluente de corante PR das variáveis independentes estudadas relacionadas ao fluxo de permeado. ...	67
Figura 9 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o corante preto reativo.....	68
Figura 10 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o corante preto reativo.	69
Figura 11 - Fluxo de permeado em função do gradiente de temperatura entre T_a e T_p (ΔT °C) para o efluente de corante preto reativo..	70
Figura 12 - Fluxo de permeado em função da vazão de permeado para o efluente de corante preto reativo.	71
Figura 13 - Fluxo de permeado em função da vazão de alimentação para o efluente de corante preto reativo.	72
Figura 14 - Superfície de resposta para o fluxo final em função de T_a e V_p do efluente de corante PR.	73
Figura 15 - Superfície de resposta do fluxo final em função de V_p e V_a do efluente de corante PR. valores medianos de V_p numa amplitude maior para valores de V_a	74
Figura 16 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_a do efluente de corante PR.....	74

Figura 17 - Diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos ($\alpha=0,05$) do efluente de corante PD das variáveis independentes estudadas relacionadas ao fluxo de permeado....	75
Figura 18 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o efluente de corante preto disperso.	76
Figura 19 - Fluxo de permeado em função da temperatura de permeado do processo de DMCD para o efluente de corante preto disperso.	77
Figura 20 - Fluxo de permeado em função do gradiente de temperatura entre T_a e T_p (ΔT °C) para o efluente do corante preto disperso.	78
Figura 21 - Fluxo de permeado em função da vazão de permeado para o corante preto disperso.....	79
Figura 22 - Fluxo de permeado em função da vazão de alimentação para o corante preto disperso.....	79
Figura 23 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_a do efluente de corante PD.	80
Figura 24 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_p do corante PD.....	81
Figura 25 - Superfície de Respostas do Fluxo final em função de V_a e V_p do corante PD.	81
Figura 26 - Efeito da temperatura de alimentação sobre o GOR.	82
Figura 27 - Eficiência energética (EE) em relação à temperatura de alimentação para o efluente de corante preto disperso e reativo.	84
Figura 28 - Eficiência energética (EE) em relação à vazão de alimentação para o efluente de corante preto disperso e reativo.	84
Figura 29 - Eficiência energética (EE) em relação a vazão de permeado para o efluente de corante preto disperso e reativo.	85
Figura 30 - Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis T_a , V_p e V_a em relação à resposta da rejeição de cor do corante PR (a) e PD (b).....	87
Figura 31 - Ângulos de contatos das membranas contaminadas e intacta nos experimentos realizados com os corantes (a) PR e (b) PD. .	88

Figura 32 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana de PTFE intacta gerada por MEV ampliadas 3500x.	89
Figura 33 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas 3500x, sendo (a), (b) e (c) para corante preto reativo (experimento 4, 8, e 15) e (d), (e) e (f) para o corante disperso (experimento 4, 8, e 14) para os experimentos.....	90
Figura 34 - Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD da região ótima (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 15 para o corante PR.....	91
Figura 35 - Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD da região ótima (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 14 para o corante PD.	92
Figura 36 - Resultado visual das membranas de PTFE (a), PVDF (b), PP (c) e PA (d) depois de aplicadas ao processo DMCD com águas residuais do tingimento de algodão com o corante preto reativo.	94
Figura 37 - Fluxo de permeado e taxa de rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de água residual do tingimento de poliéster com o corante PD e a membrana de PTFE.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das classes de corantes têxteis.....	34
Tabela 2 - Principais propriedades das membranas comerciais usadas no DM.....	41
Tabela 3 - Comparação de valores GOR no processo de dessalinização térmica com diferentes configurações de sistemas DM.....	50
Tabela 4 - Propriedades da membrana de PTFE utilizada no presente trabalho.....	55
Tabela 5 - Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DMCD.	56
Tabela 6 - Componentes e quantidade a receita de tingimento dos corantes PR para algodão e PD para poliéster.	57
Tabela 7 - Equipamentos e softwares utilizados nas análises e nos experimentos DMCD.....	59
Tabela 8 - Valores dos níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial empregado no processo DMCD aplicado às águas residuais têxteis com corantes reativo e disperso.	60
Tabela 9 - Condições experimentais dos tratamentos realizados com a DMCD aplicada às águas residuais têxteis com corantes preto reativo e preto disperso: vazão de alimentação (Va), vazão de permeado (Vp) e temperatura de alimentação (Ta).	61
Tabela 10 - Variáveis estudadas: Vazão de alimentação (Va) Vazão de permeado (Vp), Temperatura de alimentação (Ta), seus níveis, e respostas (fluxo final - Jf e Taxa de Rejeição - TR) para o processo de destilação por membrana usando efluente sintético com corante PR.....	65
Tabela 11- Variáveis estudadas: Vazão de alimentação (Va) Vazão de permeado (Vp), Temperatura de alimentação, seus níveis, e respostas (fluxo final- Jf e Taxa de Rejeição -TR) para o processo de destilação por membrana usando efluente sintético com corante PD.	66
Tabela 12 - Valores da espessura das membranas para o conjunto de condições na região ótima do planejamento.....	92

Tabela 13- Características do banho de tingimento de corante PR..... 93

Tabela 14 - Características do banho de tingimento de corante PD..... 96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil
ATR-FTIR	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
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
EE	Eficiência Energética
EDX	Espectroscopia de Dispersão de energia de raios-X
EG	Etilenoglicol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Poliamida
PD	Preto Disperso
PET	Poliéster
PP	Poli(propileno)
PR	Preto Reativo
PSM	Processos de Separação por Membrana
PSF	Polisulfona
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
TR	Taxa de Rejeição de cor

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Latino

A	Área efetiva da membrana	(m ²)
C	Concentração de soluto	(kg·m ⁻³)
D	Diâmetro	(m)
J	Fluxo de permeado	(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)
M	Massa	(kg)
MM	Massa molar	(kg·kmol ⁻¹)
P	Pressão de vapor	(N·m ⁻²)
r	Raio do poro	(m)
TR	Taxa de rejeição de cor	(%)
R*	Constante dos gases ideais	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	(°C)
V	Vazão volumétrica	(L·min ⁻¹)
md	Vazão de permeado	(L·min ⁻¹)
Cp	Capacidade específica	(kJ/kg·K)
mf	Vazão de alimentação	(L·min ⁻¹)
hfg	Entalpia específica	(kJ/kg)
mp	Fluxo de massa	(kg·m ⁻² ·h ⁻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)
μ	Viscosidade	(kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)

Subscritos e Sobrescritos

a	Alimentação
ap	Aparente
c	Contaminado
e	Etanol
ef	efetivo
H ₂ O	Água
j,m	Componente j na interface da membrana
m	Membrana
máx	Valor máximo
médio	Valor médio
n	Molhado
p	Permeado
s	Seco
T _i	Temperatura inicial
T _f	Temperatura final
i	Inicial
f	Final
u	Úmido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	31
2.1.1	Tingimento.....	32
2.1.1.1	Tingimento da fibra de algodão	33
2.1.1.2	Tingimento de poliéster.....	33
2.1.2	Corantes têxteis	34
2.1.2.1	Corantes reativos.....	35
2.1.2.2	Corantes dispersos.....	35
2.1.3	Tratamento e geração de efluentes têxteis	36
2.2	PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA	36
2.2.1	Configurações DM	38
2.2.2	Membranas	39
2.2.2.1	Morfologia	40
2.2.2.2	Módulos para DM.....	40
2.2.2.3	Materiais das membranas.....	40
2.2.3	Características da membrana DM.....	42
2.2.3.1	Porosidade.....	42
2.2.3.2	Diâmetro médio dos poros	42
2.2.3.3	Espessura.....	43
2.2.3.4	Hidrofobicidade	43
2.2.3.5	Pressão de penetração de líquido	44
2.2.4	Fenômenos envolvidos na DM.....	45
2.2.4.1	Equilíbrio líquido-vapor.....	45
2.2.4.2	Transferência de calor e massa	46
2.2.5	Aspectos que afetam o desempenho do processo.....	47

2.2.5.1	Polarização por concentração	47
2.2.5.2	Polarização por temperatura	47
2.2.5.3	<i>Fouling</i>	48
2.2.6	Aspectos energéticos	49
2.2.6.1	Gain Output Ratio.....	49
2.2.6.2	Eficiência energética.....	50
2.2.7	Condições operacionais	51
2.2.7.1	Vazão de alimentação e permeado.....	51
2.2.7.2	Temperatura de alimentação e permeado.....	52
2.2.7.3	Concentração de alimentação	52
2.2.8	Planejamento experimental.....	53
2.2.9	Análise crítica da revisão bibliográfica.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	MATERIAIS.....	55
3.1.1	Membranas.....	55
3.1.2	Corantes.....	55
3.1.3	Tingimento.....	56
3.1.4	Unidade experimental.....	58
3.1.5	Equipamentos.....	59
3.2	MÉTODOS	60
3.2.1	Planejamento experimental.....	60
3.2.2	Experimentos DMCD	61
3.2.3	Caracterização das membranas.....	63
3.2.3.1	Hidrofobicidade	63
3.2.3.2	Morfologia da superfície superior e composição da camada de deposição de soluto das membranas	64
3.2.3.3	Espessura	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	65
4.1.1	Fluxo Final.....	66

4.1.1.1	Efluentes com corante preto reativo.....	66
4.1.1.2	Efluentes com corante preto disperso (PD).....	75
4.1.1.3	Fatores energéticos.....	82
4.1.1.3.1	<i>Gain Output Ratio</i>	82
4.1.1.3.2	<i>Eficiência Energética</i>	83
4.1.1.4	Modelagem estatística.....	86
4.1.2	Taxa de Rejeição de Cor	87
4.1.3	Caracterização das membranas	88
4.2	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESTATÍSTICO: TINGIMENTOS	93
4.2.1	Água residual do tingimento de algodão com o corante PR	93
4.2.2	Água residual do Tingimento de Poliéster com corante PD	94
5	CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) do processo de DMCD para os corantes preto reativo e disperso com 24 horas de duração.....	112
	APÊNDICE B – Análise de Variância (ANOVA) para os corantes preto reativo e preto disperso.	113
	APÊNDICE C – Gráficos dos resíduos para o corante preto reativo e disperso.....	115
	APÊNDICE D – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD dos PR e PD.....	116

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial por água tem aumentado a uma taxa de aproximadamente 1% por ano devido ao crescimento populacional, econômico e às mudanças nos padrões de consumo, entre outros fatores, e continuará aumentando de forma significativa durante as próximas duas décadas. A demanda por água das indústrias e das residências aumentará muito mais rápido do que a da agricultura, embora o setor agrícola continuará tendo o maior consumo em termos gerais (UN WATER, 2018).

A maior parte das atividades humanas produz águas residuais. Em todos os países, com exceção dos mais desenvolvidos, a maioria absoluta das águas residuais é lançada diretamente no meio ambiente sem tratamento adequado, causando impactos negativos na saúde humana, na produtividade econômica, na qualidade das águas doces e nos ecossistemas (UNITED NATIONS, 2017).

A indústria têxtil produz uma grande quantidade de águas residuais, onde o efluente gerado está contaminado com corantes e diversas outras substâncias nocivas. Mokhtar et al., (2015) indicam que o processo de tingimento é a maior fonte poluidora das águas residuais têxteis. O tecido retém apenas certa quantidade de corante durante o processo, resultando na emissão de efluentes altamente coloridos. Embora o consumo de água varie dependendo do processo e tipo de tecido, geralmente é em torno de 2,5-932 L por kg de produto (DILAVER et al., 2018). Portanto, as indústrias têxteis precisam de alternativas para impedir que uma alta produção de águas residuais seja descartada sem tratamento adequado. Sob estas condições, projetos para diminuição da geração de efluentes aquosos e a possibilidade de reúso de água vem sendo estudados.

A Destilação por Membrana (DM) é uma tecnologia avançada de separação térmica, em que uma solução aquosa é destilada através de uma membrana hidrofóbica porosa, permitindo a completa rejeição dos componentes não voláteis na alimentação, como sais. O processo pode ser operado a temperaturas relativamente baixas e pode, portanto, utilizar fontes térmicas sustentáveis, como a energia solar, ou mesmo fontes potencialmente livres, como fluxos de calor residual de fábricas (HITSOV et al., 2017).

DM vem conquistando espaço como uma técnica de separação proporcionando recuperação e tratamento de efluentes da indústria têxtil. Várias configurações são possíveis para os processos de DM,

porém a de contato direto (DMCD) é a forma mais simples, econômica e eficiente para o tratamento de águas residuais têxteis. Uma das vantagens é que as águas residuais têxteis são geralmente descarregadas em torno de 90°C e, portanto, não há necessidade de energia térmica para aquecê-las no processo (DILAVÉR et al., 2018). E uma desvantagem são as incrustações (*fouling*) que é também presente na DMCD, porém em intensidade significativamente menor.

O desempenho dos sistemas de destilação por membrana pode ser incrementado por meio da determinação das condições ótimas de operação ou configuração do sistema. Tais esforços podem melhorar a permeabilidade da membrana ou reduzir a polarização da temperatura para alcançar maiores fluxos, taxas de rejeição de cor e eficiência energética. Dessa forma, a utilização de metodologias como planejamento experimental permite o conhecimento do processo de forma sistemática, levando a possibilidade de exercer melhorias sobre o mesmo. É possível obter informações específicas de todos os tratamentos e observar efeitos de interação, o que não tem sido realizado nos estudos envolvendo destilação por membranas. Apesar de já ser conhecida a influência de algumas variáveis no desempenho do processo, pouco se tem estudado sobre a interação entre efeitos. Pode-se destacar também que as condições operacionais avaliadas são testadas em uma faixa relativamente pequena, o que não se observa ao utilizar um planejamento fatorial.

Mesmo com o processo de destilação por membranas já ser estabelecido para aplicações como a dessalinização, os estudos em tratamento de efluentes têxteis ainda são escassos (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). Uma vez que a eficiência do processo está relacionada com as características da corrente que se deseja purificar e/ou separar, é necessário agregar conhecimento acerca do comportamento do processo com águas residuais da indústria têxtil.

Assim, o presente trabalho trata da determinação das condições ótimas do processo de destilação por membranas por contato direto aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Foi aplicado um delineamento composto central rotacional utilizando os seguintes fatores: vazão de alimentação, vazão de permeado e temperatura de alimentação. Foram utilizadas soluções sintéticas de corante preto reativo e preto disperso e membranas de PTFE planas comerciais que apresentaram os melhores resultados permeabilidade com o processo de DMCD de acordo com a literatura (RAMLOW et al., 2018). Águas residuais reais também foram testadas. A pesquisa foi

realizada no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus Blumenau, como também em parceria com o Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), a Central de Análises e o Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

Nesse sentido, o objetivo desse estudo consistiu na determinação das condições ótimas do processo de destilação por membranas por contato direto aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis sintéticas em escala laboratorial. É importante considerar a escassez de estudos na literatura acerca da aplicação da DM para tratamento de efluentes do setor citado, e da utilização da técnica de planejamento experimental para tais estudos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar as condições operacionais ótimas do processo de destilação por membranas por contato direto aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

1.1.1 **Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho se resumem em:

- a) Avaliar a influência dos parâmetros vazão de alimentação; vazão de permeado; temperatura de alimentação; nas respostas de fluxo de permeado e rejeição utilizando a técnica de planejamento fatorial aplicado a soluções sintéticas de corantes preto reativo e disperso;
- b) Definir a melhor condição operacional a partir do delineamento composto rotacional central para o processo de DMCD aplicado ao tratamento de soluções sintéticas de corantes;
- c) Avaliar o comportamento do processo de DMCD utilizando as condições anteriormente determinadas no tratamento de resíduos de tingimento têxteis reais (corante preto reativo em algodão e preto disperso em poliéster).

ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos. O Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil enfocando os corantes utilizados, beneficiamento, geração e tratamento de efluentes; o funcionamento do processo de DM como as suas configurações, membranas utilizadas, módulos de permeação, fenômenos envolvidos, e o conceito e importância de planejamentos experimentais. No Capítulo 3 é descrito o procedimento experimental, incluindo-se os equipamentos, os reagentes e os métodos utilizados para a determinação das condições ótimas do processo DMCD. Os principais resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos no Capítulo 4. E no Capítulo 5 as principais conclusões são exibidas, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), na economia brasileira existe uma participação forte da indústria têxtil, pois o Brasil ocupa a quinta posição no ranking de produção mundial desses insumos (SILVA; FREITAS; NAVA, 2018). Santa Catarina é o segundo maior polo têxtil e do vestuário do Brasil conforme indica a Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FINARDI, 2016).

A ABIT aponta que o faturamento do setor têxtil em 2018 foi em média de 5,5%. Falando em valores, estima-se que 1,84 milhão de toneladas de tecido foi produzida. Os investimentos também aumentaram, chegando a R\$ 2,25 bilhões — um número 18,4% maior que o observado em 2017. Por outro lado, os custos da produção não devem aumentar (FEBRATEX, 2018).

Bastian e Rocco (2009) informam que o processo produtivo têxtil se constitui basicamente por cinco etapas: fiação, beneficiamento, tecelagem/malharia, enobrecimento e confecção. Fiação é a obtenção do fio a partir das fibras têxteis, que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias. Beneficiamento é a preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc.) e tratamentos especiais. A tecelagem e/ou malharia são etapas de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis. Enobrecimento é a preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Na etapa de confecção, o setor tem aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

A indústria têxtil utiliza maiores volumes de água no beneficiamento de seus produtos, gerando nesta etapa grande quantidade de efluentes que provém principalmente das fases de tingimento e lavagem. Salem (2010) explica que o tingimento é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida permite uma percepção de cor. Os produtos que provocam essa modificação são denominados matérias corantes, que são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) a luz e tratamento úmidos. As matérias

corantes são classificadas em corantes e pigmentos. Os corantes são solúveis ou dispersáveis em água, no tingimento são adsorvidos e se difundem para interior da fibra. Já os pigmentos são insolúveis em água, e fixados mediante de resinas sintéticas.

Após os tingimentos, é necessário submeter os tecidos a lavagens com o objetivo de remover o corante não fixado. Essa etapa gera também uma grande quantidade de água residuária com alto potencial poluidor, principalmente pelo fato de conter a mistura de grandes volumes de corantes juntamente com auxiliares de lavagem, que em sua maioria são constituídos por agentes tensoativos (ARCY, 2015).

2.1.1 Tingimento

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e beleza da cor, normalmente são exigidas algumas características básicas do produto pelo consumidor, tais como o elevado grau de fixação do corante ao tecido em relação à luz, à lavagem e à transpiração, tanto no início quanto após uso prolongado do artigo têxtil. Portanto, para garantir tais propriedades, as substâncias que conferem coloração ao tecido devem apresentar alta afinidade com a fibra, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda, apresentar-se viável economicamente (VIDART, 2013; GUARATINI e ZANONI, 2000).

O tingimento pode ser dividido em três etapas onde ocorrem os seguintes mecanismos físico-químicos: difusão, adsorção, absorção e fixação. Na difusão ocorre a migração do corante no banho em direção à superfície da fibra. Este componente deve ser atraído pela fibra (substantividade, afinidade) e tal situação depende do tipo de corante e da natureza da fibra. Na adsorção tem-se a fixação do corante nas camadas superficiais do substrato têxtil. Na superfície da fibra forma-se uma concentração alta desta substância e conseqüentemente um gradiente entre a superfície e o interior da fibra. A etapa de difusão e fixação consiste respectivamente na difusão do corante adsorvido para o interior da fibra e na fixação na mesma por meio de ligações de hidrogênio, interações iônicas, forças de Van der Waals ou ligações covalentes, propriamente ditas (QUADROS, 2005).

Os processos de tingimento, em geral, ocorrem em meio aquoso, podendo ser classificados em sistemas contínuo e esgotamento (descontínuo). No processo contínuo o banho de impregnação

permanece estacionado enquanto o substrato passa continuamente pelo mesmo é espremido mecanicamente e fixado por calor seco, vapor ou por repouso prolongado (SALEM, 2010). Por esgotamento, o corante está completamente ou parcialmente dissolvido no banho de tingimento, encontrando-se o substrato em contato com a solução durante todo o processo. O transporte do corante para a superfície da fibra é potenciado pelo movimento do banho e/ou do substrato a ser tingido (GONÇALVES, 2017).

2.1.1.1 Tingimento da fibra de algodão

O algodão é composto por aproximadamente 90% de celulose, porém outras substâncias podem estar presentes em menor número, como proteínas, pectina, cinza, cera. A fibra possui em torno de 70% de cadeias cristalinas e 30 % de regiões amorfas, no entanto somente as regiões amorfas absorvem os corantes. Os grupos hidroxilas são os principais componentes da cadeia celulósica sendo responsáveis por muitas das propriedades associadas ao algodão. No processo de tingimento estes grupos se unem aos corantes reativos por meio de ligações covalentes em presença de pH elevados e eletrólitos (FARIAS, 2017; PICCOLI, 2008; AHMAD et al., 2012). Os corantes reativos são mais comuns porque apresentam vantagens como cores brilhantes, estabilidade na cor e facilidade de aplicação.

2.1.1.2 Tingimento de poliéster

Em termos práticos, apenas os corantes dispersos são adequados para o tingimento de fibras de poliéster (PET). Por serem hidrofóbicos, os corantes dispersos podem penetrar nas fibras de poliéster que são igualmente hidrofóbicas (CARVALHO, 2018).

As partes hidrofóbicas das moléculas do agente dispersante ficam dentro da micela, podendo solubilizar moléculas do corante disperso, conferindo assim uma maior solubilidade aparente ao corante. O corante se transfere das micelas para a fibra, deixando-as aptas para solubilizar outras moléculas de corante da partícula sólida. Acredita-se que em fibras de poliéster tingidas, os corantes dispersos estão presentes principalmente no estado monomolecular (KOH; HAUSER, 2011).

2.1.2 Corantes têxteis

Os corantes podem ser substâncias naturais ou compostos sintéticos. Para o tingimento de fibras têxteis, em sua maioria são utilizados corantes sintéticos (GOMES, 2000). São classificados por sua estrutura química ou por sua aplicação. Pela estrutura química podem ser classificados como: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina, por aplicação é classificado de acordo com o tipo de fibra a ser tingida (SALEM, 2010).

Devido à grande quantidade de corantes e suas complexas fórmulas químicas, há uma classificação mundial que os identifica, o *Colour Index (CI)*. Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a classe química a que pertencem e com as aplicações a que se destinam (ARCY, 2015). A classificação dos corantes segundo a sua aplicação está representada na Tabela 1.

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: Ramlow (2018).

A molécula de corante utilizada para tingimento da fibra têxtil possui duas partes principais: o grupo cromóforo e o auxocromo que é a estrutura responsável pela fixação à fibra. Os cromóforos são classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos. Porém, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (HASSEMER, 2006)

2.1.2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos constituem aproximadamente 12% da produção mundial dos corantes sintéticos comercializados e são muito utilizados na indústria têxtil para o tingimento de fibras de algodão (FARIAS, 2017). A estrutura de um corante reativo contém três tipos de grupos funcionais: cromóforo, solubilizantes e reativos. O grupo cromóforo é responsável pela cor, os solubilizantes são grupos sulfônicos responsáveis pela solubilidade, pelo grau de imigração, substantividade e lavabilidade. (SALEM, 2010).

2.1.2.2 Corantes dispersos

Os corantes dispersos são compostos químicos geralmente não iônicos, pouco solúveis em água, razão pela qual são aplicados em dispersões (KOH; HAUSER 2011). Contudo, quando são aplicados por meio aquoso, uma pequena quantidade de corante em solução é absorvida pela fibra. Esta absorção é seguida pela dissolução de mais corante e assim sucessivamente. As fibras que podem ser tingidas com corantes dispersos são: o poliéster, a poliamida, as fibras acrílicas, o acetato e o triacetato.

Os corantes dispersos podem também ser transferidos para a fibra no estado gasoso. Sublimam quando aquecidos e o vapor do corante é absorvido pelas fibras hidrofóbicas. Tira-se vantagem desta característica desta classe de corantes em processos de tingimento contínuo e na estamparia de fibras sintéticas, nomeadamente do poliéster (GOMES, 2000).

2.1.3 Tratamento e geração de efluentes têxteis

As águas residuais têxteis variam muito na sua composição, pois provém de variados processos, tais como: engomagem, purga, alvejamento, tingimentos de cores variadas, estamparia, tratamentos enzimáticos e posteriores lavagens.

Os efluentes residuais no meio ambiente são questionáveis, não só pela sua cor, mas também pelos diversos produtos carcinogênicos, tóxicos ou mutagênicos, como naftaleno, benzidina e outros aromáticos que são muito prejudiciais à vida. Devido à natureza complexa e à falta de capacidade de degradação, esses corantes permanecem no ambiente por períodos mais longos (CHANWALA et al., 2019). Curi (2017) explica que a presença dos metais pesados nos efluentes têxteis pode ser atribuída tanto às moléculas de corante (pela estrutura própria ou contaminação do processo de fabricação do corante) quanto aos produtos auxiliares envolvidos no processo de tingimento ou acabamento (pela presença de pigmentos para estamparia). Além disso, também se deve considerar a possibilidade de a matéria-prima (fibras, fios e tecidos) conter resíduos de metais.

Diante disso, muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis e estes podem ser divididos em 3 categorias: químicos, físicos e biológicos. Os químicos são baseados na reação do corante com alguma substância que o converta em um composto de forma que seja menos prejudicial ambientalmente. Os físicos procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias (WEILER, 2005).

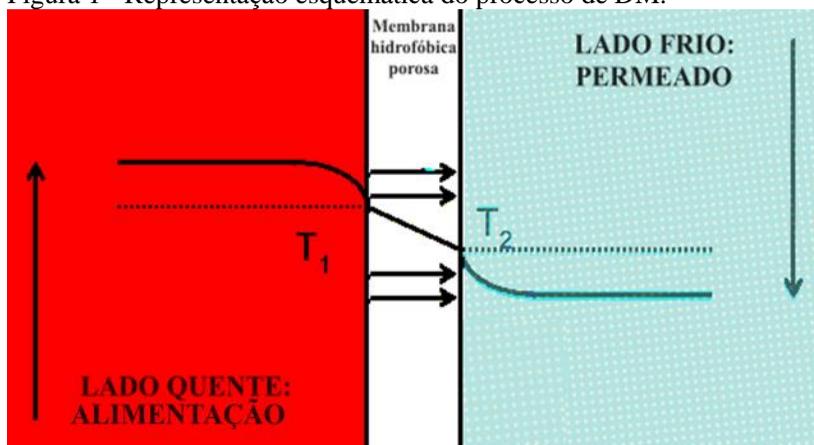
2.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

A Destilação por Membrana (DM) é um processo de separação por membrana não isotérmico, onde a força motriz é a diferença de temperatura induzida pelo gradiente de pressão de vapor entre o lado da alimentação e o do permeado. A DM combina simultaneamente transferência de calor e massa através de uma membrana porosa hidrofóbica que permite a passagem apenas do vapor (JACOB et al., 2014).

O conceito básico na DM é utilizar um líquido mais quente em um dos lados da membrana e um líquido mais frio no outro lado. A diferença de temperatura entre os dois gera uma diferença de pressão de

vapor, permitindo assim, que o vapor de água atravessasse a membrana, condensando-o do outro lado. Assim, se houver uma corrente aquosa quente (alimentação) de um lado e uma corrente de água fria (permeado) do outro, a maior pressão de vapor do lado quente possibilita o transporte do vapor de água através da membrana, produzindo água destilada no lado mais frio (LOPES, 2018). Na Figura 1 é exemplificado este processo descrito.

Figura 1 - Representação esquemática do processo de DM.



Fonte: Adaptado de Lopes (2018).

A força motriz do transporte de calor é o gradiente de temperatura ($T_1 > T_2$), através da membrana que resulta em um diferencial de pressão de vapor de água (ΔP_{vapor}) que causa o transporte de vapor de água através dos poros da membrana (ASHOOR et al., 2016).

Em 1963, a primeira patente de DM foi apresentada por Bodell, no entanto, a indisponibilidade de membranas adequadas levou a uma falta de interesse no processo por algum tempo. Após a fabricação das membranas porosas de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) por W. L. Gore and Associates, durante os anos 80, a DM recuperou a atenção dos pesquisadores (REZAEI et al., 2018).

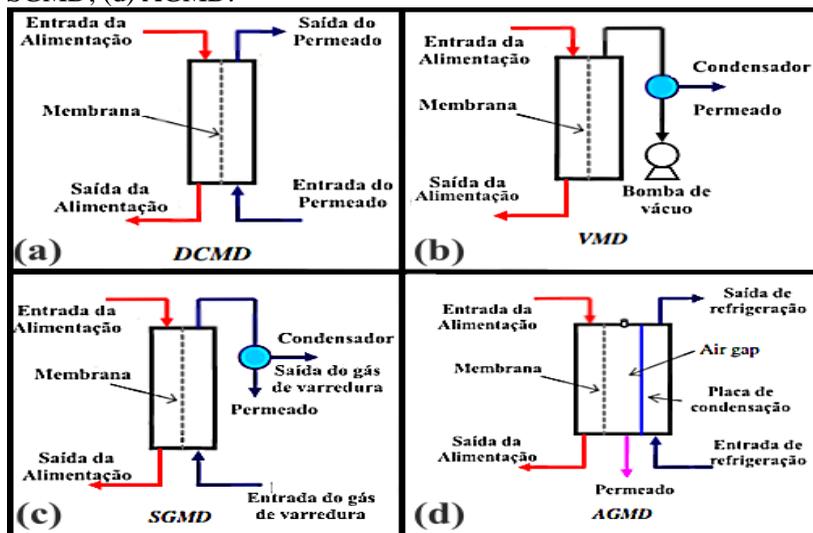
A principal vantagem competitiva da DM é que a destilação ocorre abaixo do ponto de ebulição normal da solução de alimentação. Como é um processo não isotérmico no qual a membrana hidrofóbica não é umedecida pela água, se torna menos propensa a incrustações na membrana, pois exhibe maior rejeição de solutos quando comparada com

as tecnologias de membrana convencionais (ASHOOR et al., 2016). O processo é muito apropriado para as indústrias ambientais, químicas, têxteis, petroquímicas, alimentícias, farmacêuticas e de biotecnologia.

2.2.1 Configurações DM

Os sistemas de DM podem ser classificados em quatro configurações, de acordo com a estrutura do permeado da membrana: (a) DM por contato direto (DCMD), do inglês “*direct contact membrane distillation*”); (b) DM a vácuo (VMD, “*vacuum membrane distillation*”); (c) DM com gás de arraste (SGMD, do inglês “*sweep gas membrane distillation*”); (d) DM com “*air gap*” (AGMD). Na Figura 2 é ilustrado os esquemas das configurações citadas.

Figura 2 - Configurações do processo de DM: (a) DCMD; (b) VMD; (c) SGMD; (d) AGMD.



Fonte: Adaptado de Khayet; Matsuura (2011).

Uma solução aquosa mais fria que a solução de alimentação é mantida em contato direto com o lado do permeado da membrana, dando origem à configuração conhecida como Destilação de Membrana de Contato Direto (DMCD) (KHAYET; MATSUURA, 2011). No VMD, o permeado de vapor é removido continuamente da câmara de vácuo para formar uma diferença de pressão de vapor através da

membrana. Teoricamente, essa configuração pode fornecer a maior força motriz na mesma temperatura de alimentação, porque a pressão de vapor no lado frio pode ser reduzida a quase zero. Um condensador externo é necessário se o líquido permeado é o produto (CAMACHO et al., 2013).

Na configuração SGMD, o vapor é extraído a partir da alimentação quente por uma corrente de gás de arraste e, em seguida, condensado externamente. O condensador externo e um ventilador de ar ou ar comprimido são necessários para manter a operação desta configuração, representando aumento nos custos de investimento e com energia (CAMACHO et al., 2013). O AGMD contém um espaço de ar estagnado entre a membrana e uma superfície de condensação onde as moléculas voláteis evaporadas atravessam os poros da membrana e o espaço de ar condensa sobre a superfície fria no módulo da membrana (ASHOOR et al., 2016).

No presente trabalho a configuração estudada é a DMCD, na qual a membrana está em contato direto com as fases líquidas. Esta é a configuração mais simples e mais estudada para a dessalinização como para tratamento de efluentes, com capacidade de produzir um fluxo razoavelmente alto (GARCÍA et al., 2018). Ambas as soluções aquosas, de alimentação e permeado, são circuladas tangencialmente às superfícies da membrana por meio de bombas de circulação ou são agitadas dentro da célula de membrana por meio de um agitador magnético. Neste caso, a diferença de temperatura transmembrana induz uma diferença de pressão de vapor. Consequentemente, as moléculas voláteis evaporam na interface líquido-vapor quente, atravessam os poros da membrana em fase de vapor e condensam-se na interface líquido-vapor no interior do módulo da membrana (KHAYET; MATSUURA, 2011).

2.2.2 Membranas

Existem membranas biológicas e sintéticas, sendo que as sintéticas são mais usadas na DM e são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.2.2.1 Morfologia

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (DIEL, 2010).

As membranas ainda podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Membranas cilíndricas ainda são divididas em tubular, capilar e de fibra oca. Para permeação de gás e vapores, as mais utilizadas são de fibra oca, cuja principal vantagem é a maior razão entre área de permeação e volume ocupado, permitindo a construção de módulos com alta densidade de empacotamento. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (BRAGA, 2008; SERGINA, 2005).

2.2.2.2 Módulos para DM

Segundo Barato (2008), as membranas industriais são acomodadas em módulos, cujas estruturas suportam a pressão aplicada sobre o sistema. Os módulos devem apresentar canais para alimentação e para a remoção do permeado. Podem ser preparados tanto na geometria plana (placa-quadro e espiral) quanto cilíndrica (tubular, capilar e fibra oca).

Essas configurações são as estruturas que dão suporte e acondicionam a membrana e devem atender às características de interesse, tais como elevadas áreas de permeação por volume ocupado, baixo custo de produção, facilidade de operação e limpeza, além da possibilidade e facilidade de troca da membrana (CAMELO, 2011).

2.2.2.3 Materiais das membranas

Os materiais mais comuns utilizados para as membranas DM são poli (tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(propileno) (PP) e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). Destes materiais, o PTFE tem a maior hidrofobicidade (maior ângulo de contato com a água), boa estabilidade química e térmica e resistência à oxidação, mas tem a mais alta condutividade que causará maior transferência de calor

através das membranas de PTFE. O PVDF tem boa hidrofobicidade, resistência térmica e resistência mecânica e pode ser facilmente preparado em membranas com estruturas versáteis de poros por diferentes métodos. O PP também exibe boa resistência térmica e química (CAMACHO et al., 2013).

Membranas com baixa energia superficial, alta porosidade e baixa condutividade térmica são as mais preferidas para aplicações DM. A baixa condutividade térmica da membrana é desejada para evitar a perda de calor através da membrana (ASHOOR et al., 2016). As características dos materiais poliméricos para aplicações de DM em termos de energia de superfície, condutividade térmica, estabilidade térmica e química estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais propriedades das membranas comerciais usadas no DM.

Material	Energia superficial (x 10⁻³ N/m)	Condutividade térmica (W/mK)	Estabilidade térmica	Estabilidade química
PTFE	9-20	0,25	Boa	Boa
PP	30	0,17	Moderada	Boa
PVDF	30,3	0,19	Moderada	Boa

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

As membranas microporosas para DM podem ser preparadas através de várias técnicas, incluindo inversão de fase tradicional, alongamento de filmes densos e separação de fases termicamente induzida. Membranas hidrofílicas que foram tratadas para tornar suas superfícies hidrofóbicas também foram aplicadas com sucesso ao DM (LAWSON; LLOYD, 1997).

2.2.3 Características da membrana DM

A arquitetura da membrana DM deve exibir características particulares e atender a requisitos específicos. Portanto, a escolha do material da membrana é um fator determinante e muito significativo para uma boa eficiência do processo DCMD.

O desempenho da destilação da membrana é intrinsecamente afetado pela estrutura do filme em termos de espessura, porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição dos poros e geometria. Assim, espera-se razoavelmente que o resultado bem sucedido do processo dependa da capacidade da membrana de interligar dois meios sem dispersar uma fase na outra e combinar alta transferência de massa volumétrica com alta resistência à intrusão de líquido nos poros. As membranas DM devem ser porosas, hidrofóbicas, com boa estabilidade térmica e excelente resistência química às soluções de alimentação. As mesmas são descritas a seguir (RAMLOW, 2018).

2.2.3.1 Porosidade

A porosidade da membrana refere-se à fração de volume da membrana (definida como o volume dos poros dividido pelo volume total da membrana) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). As membranas de maior porosidade têm uma maior área superficial de evaporação. A porosidade da membrana deve ser a mais alta possível, mantendo ao mesmo tempo resistência mecânica suficientemente alta. É geralmente considerado como o parâmetro de membrana mais importante na destilação por membrana (EYKENS et al., 2017). Geralmente uma membrana com alta porosidade possui maior fluxo de permeado e menor perda de calor condutivo (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.2.3.2 Diâmetro médio dos poros

As membranas hidrofóbicas microporosas utilizadas em DM possuem poros com diâmetros que variam entre 0,1 μm e 1,0 μm . Poros menores implicam em menores taxas de transferência de massa devido à maior resistência à chamada difusão de Knudsen (colisões entre as moléculas de vapor de água e as paredes dos poros são mais frequentes). Em contrapartida, poros maiores implicam em fluxos maiores, porém

aumentam o risco de penetração de líquido (molhamento da membrana) (PANTOJA, 2015).

2.2.3.3 Espessura

A espessura da membrana é uma característica significativa no sistema DM. Existe uma relação inversamente proporcional entre a espessura da membrana e o fluxo de permeado. O fluxo de permeado é reduzido à medida que a membrana se torna mais espessa, porque a resistência à transferência de massa aumenta (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Quanto maior a espessura da membrana, menor é a transferência de calor por condução pela mesma, e conseqüentemente menor será a diminuição de força-motriz devido à troca de calor entre as correntes (PANTOJA, 2015). Cuidados devem ser tomados na seleção da espessura da camada ativa, pois uma espessura muito pequena pode permitir a passagem do líquido pelos poros e pode não ser suficiente para resistir ao ataque químico do lado de alimentação durante as operações de longo prazo (ALI, 2017). De acordo com Laganà et al., (2000) a espessura ótima da camada ativa é 30-60 μm .

2.2.3.4 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade da membrana é muito importante para o desempenho da DM, pois impede que os líquidos da solução de alimentação permeiem para o lado do permeado. O método convencional para avaliar a hidrofobicidade de uma membrana é a medida do Ângulo de Contato (AC). Um método muito utilizado para determinação do AC é a gota séssil, na qual consiste na medição do ângulo de uma gotícula que se deposita sobre a superfície da membrana seca, este método é realizado utilizando-se um goniômetro. O AC é obtido como o ângulo entre a superfície da membrana molhada e uma linha tangente à face curva da gota no ponto de contato trifásico. O aumento do ângulo de contato está associado à hidrofobicidade da membrana (REZAEI et al., 2018).

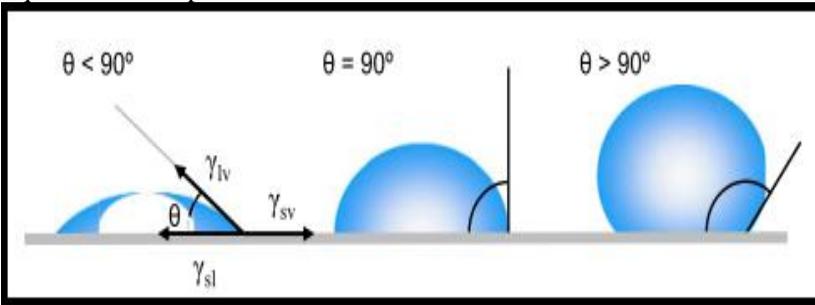
Como primeiro descrito por Thomas Young em 1805, o ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida ideal é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais (YUAN; LEE 2013). A Equação (1) é geralmente referida como a equação de Young e θ_Y é o ângulo de contato de Young.

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} representam as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente, e θ_Y é o ângulo de contato.

O ângulo de contato com a água da membrana hidrofóbica tende a estar acima de 90° (ou mais para membranas superhidrofóbicas) para garantir que as gotículas de água permaneçam na superfície da membrana sem molhá-la. Na Figura 3 é ilustrado um desenho esquemático do ângulo de contato de uma gota de líquido sobre um material sólido.

Figura 3 - Representação do ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.



Fonte: Yuan; Lee (2013).

Segundo Ramlow (2018), a membrana de PTFE apresenta um maior ângulo de contato superficial aplicado às águas residuais têxteis. Dessa forma, essa membrana foi selecionada como a mais adequada para o tratamento de águas residuais têxteis neste trabalho.

2.2.3.5 Pressão de penetração de líquido

Uma característica importante a ser considerada em membranas para aplicações em DM é a chamada pressão de penetração de líquido, ou *Liquid Entry Pressure (LEP)*. A hidrofobicidade, conforme anteriormente descrito, é a propriedade responsável pelo fato de apenas vapor de água permear uma membrana de DM. Existe, entretanto, uma determinada pressão-limite, proporcional ao ângulo de contato líquido-membrana, à tensão superficial do líquido e ao raio dos poros, a partir da

qual a penetração de líquido é provável de ocorrer através dos poros, constituindo o que em DM se convencionou chamar de molhamento (*wetting*) da membrana. Assim, em aplicações de DM, a pressão hidráulica necessária à circulação da alimentação em um módulo de membranas jamais deve exceder a LEP para que não se observe o molhamento, que pode resultar em contaminação do destilado produzido (PANTOJA, 2015).

Valores elevados de LEP são favorecidos pelas propriedades da membrana, incluindo pequeno tamanho de poro, baixa energia superficial, alta rugosidade superficial e alta tensão superficial. A temperatura de operação e a composição da alimentação também podem influenciar a LEP indiretamente alterando o ângulo de contato do líquido e a tensão superficial (ASHOOR, 2016). Membranas que têm um alto ângulo de contato (alta hidrofobicidade), pequeno tamanho de poro, baixa energia superficial e alta tensão superficial para a solução de alimentação possuem um alto valor de LEP (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

Baseado na equação de Young-Laplace (YOUNG, 1807), LEP é definido como descrito na Equação 2:

$$LEP = -B\gamma_l \cos \theta \cdot r_{\max} > P_f - P_p = \Delta P_{\text{interface}} \quad (2)$$

onde P_f e P_p são a pressão hidráulica no lado de alimentação e permeado, B é um coeficiente de geometria do poro, γ_l é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato (AC) medido no lado líquido, onde o líquido A interface de vapor atinge a superfície da membrana e o r_{\max} é o tamanho máximo de poros da membrana (REZAEI, 2018).

2.2.4 Fenômenos envolvidos na DM

2.2.4.1 Equilíbrio líquido-vapor

A DM depende do equilíbrio líquido-vapor como ponto de partida para a separação. O processo começa quando a solução no lado da alimentação, depois de ser aquecida a uma temperatura desejada, evapora ao longo da camada limite da membrana. O vapor passa através dos poros secos, impulsionado pela diferença de pressão entre os dois lados da membrana mantida pela diferença da temperatura, e se

condensa no lado do permeado, proporcionando água limpa (ELEIWI et al., 2016).

O fluxo de permeado no processo DM depende da pressão do gradiente de vapor entre os dois lados da membrana. A força motriz na DM é uma diferença de pressão de vapor através da membrana, o que pode ser aplicada por uma diferença de temperatura através da membrana, ou por um vácuo ou um gás de varredura ao lado do permeado da membrana (LAWSON; LLOYD, 1997).

O incremento da temperatura de alimentação provoca um aumento exponencial na pressão de vapor de alimentação, assim, a força motriz da pressão de vapor e o fluxo de permeado aumentam (ALCHEIKHHAMDON; DARWISH; HILAL, 2015). Por esta razão, a temperatura de alimentação torna-se uma variável importante na determinação de condições ótimas no processo.

2.2.4.2 Transferência de calor e massa

No processo DMCD, a transferência de calor e massa acontece simultaneamente através da membrana hidrofóbica. A transferência de calor e massa é acoplada em conjunto no DMCD, portanto, nenhum calor é transferido sem a transferência de moléculas voláteis. O calor e a massa são transferidos do lado da alimentação para o lado do permeado (ELEIWI; LALEG-KIRATI, 2014).

Existem principalmente duas maneiras de transferência de calor da solução de alimentação de alta temperatura para a solução de permeado de baixa temperatura: transferência de calor convectiva transportada pelo fluxo de água transmembrana e condução de calor através da membrana hidrofóbica porosa. Por esta razão as propriedades da membrana desempenham um papel muito importante no desempenho do processo DMCD (LONG et al., 2018).

A transferência de massa é induzida apenas pela diferença parcial de pressão de vapor dos dois lados da membrana, e começa quando a solução de alimentação atinge o limite de evaporação e o vapor é formado em uma pequena região da camada limite da membrana. O vapor então está pronto para passar os poros secos da membrana em direção ao lado do permeado. A transferência é conduzida pelo gradiente de pressão de vapor entre a solução de alimentação e a solução de permeado. A transferência de massa é diretamente proporcional à permeabilidade da membrana, bem como o gradiente de pressão de vapor através do fluxo de massa do permeado (ELEIWI et al., 2016).

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

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (3)$$

sendo M a massa de permeado coletado (kg), A a área efetiva da membrana (m^2) e Δt o tempo total do processo (h).

2.2.5 Aspectos que afetam o desempenho do processo

2.2.5.1 Polarização por concentração

A polarização por concentração é definida como o aumento da concentração de soluto na superfície da membrana em relação à concentração volumétrica do soluto (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Durante o processo ocorre acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana por transporte convectivo, sendo parte do solvente removida do fluido, o que ocasiona maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento na concentração de solutos na superfície da membrana é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial comparado com o fluxo de água pura (CHERYAN, 1998).

Em outros processos de separação por membrana, a polarização de concentração é geralmente considerada uma das principais causas de declínio de fluxo. No processo DM, as taxas de fluxo baixas a moderadas e os altos coeficientes de transferência de calor reduzem seu impacto, que é menor do que o efeito de polarização de temperatura (EL-BOURAWI; DING; MA, 2006).

2.2.5.2 Polarização por temperatura

O gradiente de temperatura causado pela camada limite térmica nos domínios de alimentação e de permeado reduz a diferença de temperatura efetiva através da membrana. Este fenômeno é denominado como polarização de temperatura (HAYER; BAKHTIARI; MOHAMMADI, 2015). Vários fatores influenciam a polarização da temperatura, como as condições hidrodinâmicas, a temperatura de

entrada da alimentação e a concentração da alimentação. À medida que a concentração de alimentação aumenta, a transferência de calor é reduzida devido ao aumento da viscosidade e densidade da solução, causando polarização de temperatura (THOMAS et al., 2018).

Condições operacionais ótimas de DM podem reduzir os efeitos da polarização da concentração e da polarização da temperatura. Foi relatado que o efeito da polarização de concentração pode ser insignificante no processo DM, enquanto a polarização de temperatura foi considerada como um dos principais problemas que podem reduzir o desempenho da DM, pois afeta significativamente a força motriz (LEE et al., 2018).

2.2.5.3 *Fouling*

O *fouling* resulta em uma diminuição da permeabilidade da membrana (fluxo permeado) devido a uma deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas na superfície da membrana e / ou dentro de seus poros. Vários tipos de incrustações podem ocorrer, por exemplo, a inorgânica, partículas e incrustações coloidal, a incrustação orgânica e a biológica (bioincrustação) (GRYTA, 2008). Na maioria dos casos e em operações de DM reais, a obstrução por um único mecanismo não ocorre, mas sim a combinação complexa de diferentes tipos de incrustação. O tipo de incrustação que ocorrerá na superfície da membrana é afetado principalmente pela concentração e pela química da solução da água de alimentação, como da interação entre os contaminantes e a superfície da membrana. Assim, as propriedades da membrana podem afetar significativamente o *fouling*. As condições operacionais, como a temperatura da alimentação e a velocidade do fluxo, também podem afetar a extensão da incrustação (TIJING et al., 2015).

As principais consequências de sua ocorrência são a redução do fluxo de permeado e a elevação da pressão transmembrana. A redução do fluxo provoca um aumento na frequência de reposição da membrana, o que, eleva os custos operacionais e de manutenção. Além disso, causa deterioração da qualidade do permeado (MOTTA et al., 2010).

Vale ressaltar que o *fouling* no processo DM é menos crítico do que nos processos convencionais de separação por membrana, tais como Osmose Reversa (OR) ou Ultrafiltração (UF) (GONZÁLEZ; AMIGO; SUÁREZ, 2017). A premissa é que os poros são relativamente grandes em comparação com as vias de difusão em OR ou UF. Ambos têm

tamanhos de poros <2 nm, aproximadamente três ordens de magnitude menores que aqueles das membranas DM, que não são tão facilmente entupidos (ALKLAIBI; LIOR, 2005; LAWSON; LLOYD, 1997).

2.2.6 Aspectos energéticos

2.2.6.1 Gain Output Ratio

O consumo de energia térmica constitui a maior parte do custo da água proveniente da DM. Como resultado, a melhoria da eficiência energética pode ser medida na forma de taxa desempenho (GOR), e é de interesse significativo (SWAMINATHAN et al., 2016).

Gain Output Ratio - GOR, também denominado por alguns autores de GR - *Gain Ratio* ou PR - *Performance Ratio* é definido como a quantidade de energia térmica necessária para vaporizar a massa de água produzida pela a entrada de energia térmica realmente fornecida ao sistema (SAFFARINI et al., 2012). Normalmente os sistemas com GOR mais altos custam mais, mas consomem menos energia e, portanto, têm custos operacionais mais baixos, sendo pelo menos, o componente de energia do custo operacional é menor (BANAT et al., 2007).

Segundo Fard, Rhadfi e Khraisheh (2015), os valores do GOR mudam de acordo com a configuração do sistema DM empregado. AGMD e VMD têm valores baixos de GOR, enquanto o DCMD tem valores mais altos. O valor ideal de GOR apresentado pela literatura é de 0,9 para um sistema de estágio único, empregando a destilação de membrana como uma tecnologia de dessalinização. Recomenda-se que um sistema DMCD seja operado nas vazões mais altas possíveis, a partir do interesse do aprimoramento do GOR. No entanto, o GOR reflete apenas quão bem a energia é utilizada para a produção de água (ZUO et al., 2011). Matematicamente, o GOR envolve a medição das vazões de fluxo de alimentação, permeado e temperatura de alimentação, conforme exposto na Equação (4).

$$GOR = \frac{V_p \cdot h_{fg}}{Q_{in}} \quad (4)$$

onde V_p é a vazão de permeado, h_{fg} é uma entalpia específica de evaporação na temperatura de alimentação, e Q_{in} é a entrada de energia térmica no sistema. Q_{in} pode ser calculado de acordo com a Equação (5).

$$Q_{in} = mf \cdot CP \cdot T \quad (5)$$

onde CP é a capacidade específica de calor da água de alimentação, Va é o fluxo mássico da corrente de alimentação (SAFFARINI et al., 2012).

Na Tabela 3 são visualizados os valores GOR aplicado ao processo de dessalinização térmica com diferentes configurações de sistemas DM.

Tabela 3 - Comparação de valores GOR no processo de dessalinização térmica com diferentes configurações de sistemas DM.

Tecnologia	Temperatura de Aquecimento (°C)	GOR	Referência	
MSF	130	10-12	Deng, Xie e Lin (2010)	
	100	7-9		
	80	4-5		
MED-TVC	150	12-15		
	120	10-12		
LT-MED	90	10-13		
	80	8-10		
	70	6-8		
AGMD	—	0,9		Banat et al. (2007)
		0,97		Fath et al. (2008)
		0,8	Guillén-Burrieza et al. (2011)	
VMD	—	0,57	Criscuoli, Carnevale e Drioli (2008)	
		0,85	Wang et al. (2009)	
DMCD	—	0,17	Criscuoli, Carnevale e Drioli (2008)	
		4,1	Lee et al. (2010)	
		1,4	Zuo et al. (2011)	

Fonte: Adaptado de Fard, Rhadfi e Khraisheh (2015).

2.2.6.2 Eficiência energética

A Eficiência Energética (*EE*) ou eficiência térmica na DM pode ser especificada como a proporção do calor latente de vaporização para o calor total (latente e condução). Há muitas evidências, tanto de simulações quanto de experimentos, da tendência de melhoria de fluxo e eficiência acima mencionada com o aumento da temperatura da

alimentação (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). O calor que contribui para a evaporação é calculado multiplicando-se o fluxo de massa através da membrana pelo calor de evaporação ΔH_v .

Para o DMCD, a Eficiência Energética (EE) pode ser expressa como indicado na Equação (6).

$$EE = \frac{A \Delta J H_v}{\rho \cdot m_p \cdot (T_f - T_i) \cdot C_p} \% \quad (6)$$

onde A é área de membrana efetiva, ρ é massa específica e m_p é a taxa de fluxo de massa do lado do permeado, J é fluxo permeado, ΔH_v é calor latente de evaporação da água na temperatura média C_p é capacidade calorífica de água a temperatura média.

2.2.7 Condições operacionais

2.2.7.1 Vazão de alimentação e permeado

A vazão das correntes de alimentação e de permeado tem um papel significativo no gerenciamento da transferência de calor dentro do módulo DMCD. Controlam a quantidade de calor convectivo que é transferido por toda a solução em massa, na qual o aumento do seu valor faz com que o calor seja transferido via convecção através dos poros da membrana (ELEIWI et al., 2016).

Para as maiores vazões de alimentação e permeação, ocorre aumentos no fluxo de permeado (ZUO et al., 2011). Zhang, Li, Sun (2018) explicam que quanto maior a taxa de fluxo de alimentação, mais intensiva será a turbulência e, portanto, quanto menor a polarização da temperatura e menor será a polarização da concentração. Por outro lado, uma taxa de fluxo de alimentação excessivamente alta pode encurtar a vida útil das membranas. Como resultado, a taxa de fluxo de alimentação deve ser otimizada para alcançar um alto fluxo de permeado e uma longa vida útil.

Ullah et al. (2018) demonstraram que o acréscimo da vazão de alimentação melhora o fluxo de permeado em qualquer temperatura, e este efeito é multiplicativo em alta temperatura de alimentação. Como visto, à medida que a vazão de alimentação aumenta é comum que o fluxo de permeado também aumente. Incrementar a vazão de permeado também é benéfico para o fluxo, mas seu efeito é menos pronunciado do que a vazão de alimentação.

2.2.7.2 Temperatura de alimentação e permeado

Manawi et al. (2014) também demonstraram que a temperatura é um fator operacional muito importante que precisa ser seriamente considerado durante o projeto das operações do DMCD a fim de evitar a polarização da temperatura. Para operar um sistema DMCD em alta temperatura de alimentação, é esperada alta eficiência energética. No entanto, a fonte de energia é preocupante se os sistemas DMCD forem economicamente viáveis. O aumento da temperatura de alimentação impõe impactos positivos no fluxo de água e no GOR (ZUO et al., 2011).

O incremento da temperatura de alimentação aumenta o fluxo de permeado produzido devido ao aumento da força motriz (pressão de vapor) em temperatura mais alta. Muitos estudos mostram a tendência de melhoria de fluxo com o aumento da temperatura de alimentação dentro da faixa de baixas temperaturas atualmente usadas. Por exemplo, a análise numérica de DMCD mostrou que aumentar a temperatura de alimentação de 40°C para 80°C aumenta o fluxo de massa do permeado 4,6 vezes (LUO; LIOR, 2017). O efeito da temperatura de alimentação no fluxo do permeado é maior que o efeito da temperatura do permeado. Isto é devido à relação exponencial entre a pressão de vapor da água e sua temperatura. Idealmente, a pressão de vapor da água muda mais acentuadamente em alta temperatura quando comparada com mudanças a baixas temperaturas (FARD et al., 2016).

Em relação à temperatura do permeado, geralmente, à medida que a temperatura do permeado aumenta, o fluxo de permeação diminui porque a diferença de pressão de vapor se torna menor. Em AGMD, o fluxo de permeado é quase independente da temperatura do permeado, porque o coeficiente global de transferência de calor depende principalmente do espaço de ar no módulo da membrana. No entanto, no DMCD, o fluxo de permeação é aumentado diminuindo a temperatura do permeado (ALCHEIKHHAMDON; DARWISH; HILAL, 2015).

2.2.7.3 Concentração de alimentação

Há uma queda significativa no produto de fluxo quando a concentração da alimentação aumenta devido à diminuição da pressão do vapor e ao aumento da polarização da temperatura (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Alklaibi e Lior (2005), também concluíram

que o fluxo de permeado diminui ligeiramente com o aumento da concentração de alimentação.

No trabalho de Kim, Lee e Cho (2016) o acréscimo da concentração de poluentes (solução de alimentação) não alterou a pressão de vapor através da membrana e as forças motrizes de ambos os lados da membrana permaneceram inalteradas, conseqüentemente, o fluxo de permeado não mudou significativamente.

2.2.8 Planejamento experimental

Segundo Montgomery e Runger (2007), os métodos de controle estatístico do processo e o planejamento experimental são ferramentas excelentes para a melhoria e otimização do processo e estão intimamente correlacionados.

A metodologia do planejamento composto central rotacional consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes). É uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida na década de 50, que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS N. et al., 1996).

Na busca por estas exigências os conceitos de otimização de processos permitem o aumento da produtividade, melhoria da qualidade, redução de tempo e custos de produção. Entre as metodologias empregadas de maior frequência estão os experimentos 2^k , que são utilizados quando muitos fatores devem ser investigados. (MONTGOMERY, 2013). Os projetos 2^k são especialmente úteis em situações onde se deseja identificar quais são os fatores mais influentes sobre as variáveis de resposta e qual a melhor condição de operação para os fatores considerados significativos, envolvendo menor número de experimentos, maior rapidez e eficiência (BELEM et al., 2002; GÁZQUEZ et al., 1998)

Cheng, Gong e Li (2016) propuseram a otimização da destilação por membrana de contato direto para dessalinização de água indicando que o desempenho de DM na produção e na eficiência energética pode ser notavelmente aprimorado através da otimização das condições de operação.

2.2.9 Análise crítica da revisão bibliográfica

As pesquisas relatadas neste documento demonstram que os efluentes têxteis variam muito na sua composição e que a dificuldade em atender a legislação que regulamenta o tratamento e a disposição de efluentes têxteis deve-se a própria falta de estudos detalhados sobre as características desses efluentes. As soluções relativas ao tratamento de efluentes têxteis e/ou reúso de água normalmente utilizam técnicas já conhecidas, como os processos químicos, físicos e biológicos. Porém, pode-se observar que a aplicação da tecnologia de membranas na área de tratamento de efluentes têxteis tem apresentado desenvolvimento crescente.

A membrana ideal para utilização no processo DM deve combinar requerimentos específicos de retenção com fluxos de permeados adequados aos processos industriais. Na definição da membrana deve-se, portanto, considerar aspectos relacionados com as interações físico-químicas entre possíveis solventes e materiais constituintes da membrana. Neste sentido, entender os efeitos da composição das águas residuais no processo é importante e pode determinar se uma membrana é viável ou não para aplicação. Do ponto de vista de águas residuais têxteis, este aspecto ainda é pouco explorado.

Até o momento, os estudos apresentados na literatura sobre o tratamento de efluentes têxteis utilizando DMCD oferecem apenas resultados sem a otimização das condições operacionais aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis. Como as variáveis que influenciam o processo DM são muitas, convencionalmente, varia-se um parâmetro e mantêm-se os outros constantes. Com isso, apesar de se conhecer o efeito de variáveis como vazões e temperaturas de alimentação e permeado nos resultados de fluxo e rejeição de soluto no processo, não se tem este comportamento avaliado do ponto de vista qualitativo ou mesmo de possíveis interações entre estes. A utilização de um planejamento experimental permite a determinação de interações entre estas variáveis, possibilitando, além da determinação de um ponto ótimo, o conhecimento mais aprofundado do processo.

Notando que processo DMCD é uma tecnologia viável para tratamento de águas residuais têxteis, pesquisas devem ser realizadas para melhorar a avaliação da influência como da concentração dos corantes têxteis, da membrana adequada e também avaliação econômica do processo para que possa ser aplicado à indústria têxtil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Membranas

No desenvolvimento deste trabalho a membrana foi selecionada com base dos bons resultados descritos na literatura. A membrana de PTFE (PTFE023001 Sterlitech Corporation) apresenta excelente hidrofobicidade, além de boa estabilidade térmica e resistência a ataques químicos. São resumidas na Tabela 4 as propriedades da membrana de acordo com informações da literatura e dos fornecedores utilizados nesse estudo.

Tabela 4 - Propriedades da membrana de PTFE utilizada no presente trabalho.

Característica	Valor/Descrição
Material da camada ativa	PTFE
Material Suporte	PP
Tamanho do poro da camada ativa (μm)	0,20
Porosidade volumétrica (%)	84,52
Espessura (μm)	108
Área (m^2)	0,0041

Fonte: Adaptado de Ramlow (2018).

3.1.2 Corantes

Foram testados corantes têxteis da mesma cor de classes distintas: Preto Reativo (PR) e Preto Disperso (PD). O corante PR possui diazo em sua estrutura molecular. O corante PD é uma mistura de outros corantes que não foram informados pelo fornecedor. Ambos corantes são amplamente utilizados no tingimento de fibras celulósicas e poliéster, respectivamente.

Uma concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante diluída em água destilada foi utilizada na solução de alimentação nos experimentos DMCD, semelhante ao da água residual sintética do trabalho de Ramlow (2018) e ao da água residual da etapa de tingimento de Mokhtar et al. (2015). Na Tabela 5 são expostos os dados dos corantes utilizados nos experimentos de DMCD.

Tabela 5 - Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DMCD.

Corante	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Carga	pH da solução
PR Tiafix				
RBL 133% (CI 20505)	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S$	991,82	-4	7,83
PD EX-SF 300%	Mistura	--	--	8,06

Fonte: Adaptado de Ramlow (2018).

O corante PR foi fornecido pela Aupicor Química Ltda., e o corante PD foi fornecido pela Color Brasil Importação e Exportação Ltda.

3.1.3 Tingimento

Foram tingidos os tecidos de algodão com o corante preto reativo e poliéster com o corante preto disperso para obtenção dos efluentes reais.

Os tingimentos foram realizados em máquina de tingir em escala laboratorial do tipo HT, com capacidade de 12 canecos, da marca IR DYER. Os ensaios foram realizados da seguinte forma: corante e produtos auxiliares foram diluídos em água destilada considerando relação de banho de 1:20. Os produtos auxiliares foram pesados conforme as quantidades descritas na Tabela 6, em seguida separou-se 100 mL do banho para cada caneco em 5 g de tecido. Os efluentes obtidos foram usados para verificação da condição ótima definida pelo planejamento experimental para o processo DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis.

Para o tingimento do corante PR em malha de algodão, colocou-se os canecos prontos no equipamento que foi aquecido até 60°C, após 10 minutos do início do processo foi adicionada a barrilha e depois a soda. Na Figura 4 apresenta-se uma ilustração com a sequência de etapas do processo de tingimento de malha de algodão com corante PR é apresentado. Para o tingimento de poliéster com corante PD, colocou-se os canecos no equipamento que foi aquecido até 130°C, com tempo total de tingimento de 90 minutos. As etapas do processo de tingimento PR são visualizadas na Figura 5.

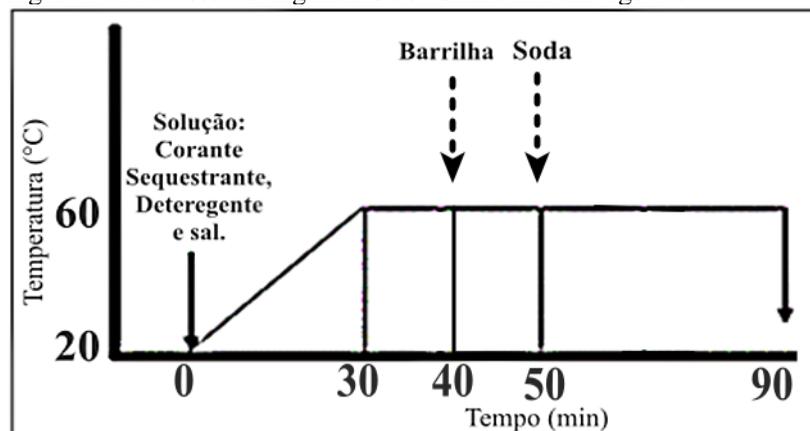
Para o tingimento do corante PR foram realizados os experimentos com a condição ótima com as membranas de poli(propileno) (PP), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poliamida (PA).

Tabela 6 - Componentes e quantidade a receita de tingimento dos corantes PR para algodão e PD para poliéster.

	COMPONENTES	MASSA (g)	MARCA
Tingimento Algodão	Corante PR	1,8	
	Sequestrante	1,2	Colorsperse C 500%
	Detergente	1,2	Colorswet DTU-M
	Sal- NaCl 50%	84	--
	Barrilha-(Na ₂ CO ₃)	12	--
	Soda-NaOH	12	--
Tingimento Poliéster	Corante PD	1,5	
	Dispersante	2,4	Colorsperse VAT
	Ácido Fórmico	pH 4,5- 5	--

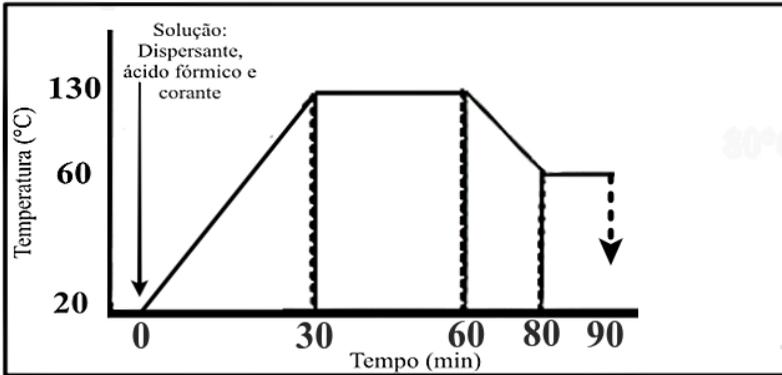
Fonte: Autor (2019).

Figura 4 - Processo de tingimento do corante PR em algodão.



Fonte: Autor (2019).

Figura 5 - Processo de tingimento do corante PD em poliéster.

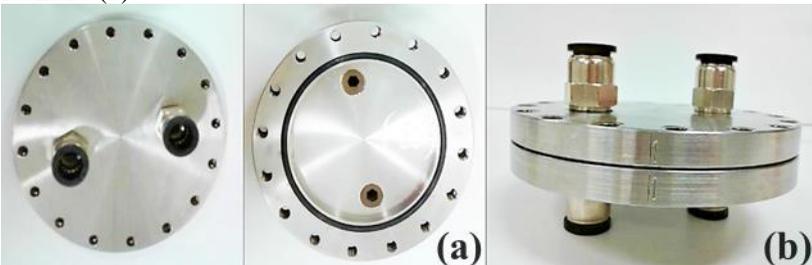


Fonte: Autor (2019).

3.1.4 Unidade experimental

A unidade laboratorial de DMCD utilizada para a coleta de dados experimentais foi instalada no LABMAM do Departamento de Engenharias da UFSC no Campus Blumenau. É composta por um reservatório para solução de alimentação, um reservatório para coleta do fluxo de permeado, uma resistência térmica, um banho termostático digital (marca MQBTC Microquímica modelo MQBTC 99-20), uma bomba peristáltica (marca MS Tecnopon modelo LDP-201-3), uma bomba centrífuga (marca BOMMOTOR, modelo BM-05) e um módulo de folha plana. O módulo de permeação em aço inoxidável foi produzido por Hidrix Soluções Sustentáveis. Na Figura 6 é exibido o módulo de permeação aberto e o módulo fechado.

Figura 6 - Fotografia do módulo de permeação aberto (a) e módulo fechado (b).



Fonte: Autor (2019).

3.1.5 Equipamentos

Os equipamentos e *software* utilizados nas análises e nos experimentos de DMCD com marcas e modelos são visualizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Equipamentos e *software* utilizados nas análises e nos experimentos DMCD.

Equipamento/<i>Software</i>	Marca/Modelo
Balança eletrônica de precisão	Marca Shimadzu modelo ATX224
Balança eletrônica de precisão	Marca Marte modelo AS200D
Espectrômetro para espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	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
Medidor digital de pH	Marca Marte modelo MB10
Micrômetro digital	DIGIMESS
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 EMSCD500--
Unidade experimental de DM	Montagem se deu no laboratório.

Fonte: Autor (2019).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento experimental

Levando em consideração todos os aspectos apresentados pela literatura a respeito da influência das variáveis relevantes envolvidas no processo DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis, foi elaborado um planejamento fatorial composto central rotacional 2^3 , com três repetições no ponto central.

Para esse trabalho foram estabelecidas como variáveis independentes: vazão de alimentação (Va), vazão de permeado (Vp) e temperatura de alimentação (Ta). Como variáveis dependentes foram definidas: fluxo final (J) e taxa de rejeição (TR).

Os tratamentos foram realizados em ordem aleatória seguindo a randomização proposta pelo *software* Statistica. Na Tabela 8 são indicados os níveis das variáveis independentes do delineamento experimental seguido neste trabalho e na Tabela 9 estão os tratamentos realizados de forma ordenada para cada um dos corantes têxteis estudados.

É importante destacar que os valores dos níveis foram definidos considerando a literatura sobre a utilização do processo com efluentes têxteis (RAMLOW et al., 2017) e aplicando-se uma faixa maior de estudo para também avaliar condições experimentais não relatadas na literatura para a finalidade de tratamento de efluentes aqui proposta.

Os dados obtidos por meio dos experimentos foram analisados utilizando o *software* Statistica versão 13 para Windows.

Tabela 8 - Valores dos níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial empregado no processo DMCD aplicado às águas residuais têxteis com corantes reativo e disperso.

Condições	Axiais (-a)	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)	Axiais (+a)
Va	1,3	2	3	4	4,7
Vp	0,2	0,4	0,7	1	1,2
Ta	60	66	75	84	90

Fonte: Autor (2019).

Tabela 9 - Condições experimentais dos tratamentos realizados com a DMCD aplicada às águas residuais têxteis com corantes preto reativo e preto disperso: vazão de alimentação (V_a), vazão de permeado (V_p) e temperatura de alimentação (T_a).

Experimento	V_a (L·min⁻¹)	V_p (L·min⁻¹)	T_a (°C)
1	2	0,4	66
2	2	0,4	84
3	2	1	66
4	2	1	84
5	4	0,4	66
6	4	0,4	84
7	4	1	66
8	4	1	84
9	1,3	0,7	75
10	4,7	0,7	75
11	3	0,2	75
12	3	1,2	75
13	3	0,7	60
14	3	0,7	90
15 (C)¹	3	0,7	75
16 (C)¹	3	0,7	75
17 (C)¹	3	0,7	75

Fonte: Autor (2019).

¹Ponto Central

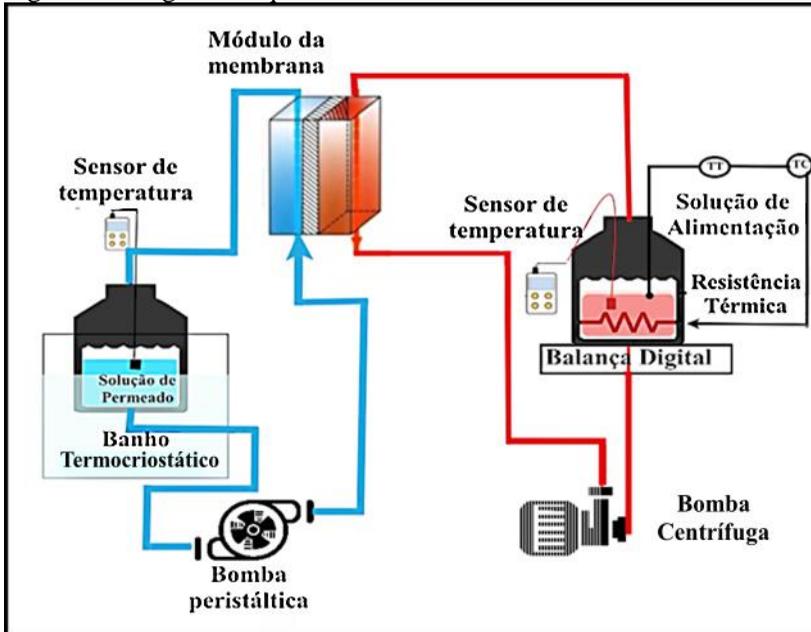
3.2.2 Experimentos DMCD

Os experimentos com a unidade DMCD foram realizados a partir dos valores das condições operacionais (vazão de alimentação, vazão de permeado, temperatura de alimentação) definidas pelo planejamento experimental fatorial. A unidade apresenta um lado de alimentação (quente) e um lado oposto de permeado (frio), ambos mantendo-se em circulação durante operação. No lado da alimentação a corrente flui tangencialmente à camada ativa da membrana e o permeado, tem o fluxo tangencial do lado oposto da camada ativa da membrana. Na Figura 7 é exibida uma ilustração da unidade de DMCD.

A solução de alimentação (solução sintética dos corantes ou água residual real a partir dos tingimentos) tem volume inicial de 2 L e o permeado (somente água destilada) um volume inicial de 0,6 L. As

temperaturas de ambas correntes foram controladas com uma resistência térmica com controlador e um banho termocriostático.

Figura 7 - Diagrama esquemático da unidade de DMCD.



Fonte: Autor (2019)

Para a definição do tempo total de cada experimento citado anteriormente, foram realizados experimentos com duração de 24 h e estabeleceu-se seu estado estacionário em torno 4 h para os dois corantes, esses resultados estão apresentados no Apêndice A.

O tempo total de cada experimento foi de 4 h e a cada 0,5 h os reservatórios foram pesados para identificação dos volumes da massa transferida. Amostras dos reservatórios de alimentação e de permeado foram retiradas para análise do fluxo de permeado e da rejeição de cor. Neste trabalho foi avaliado o fluxo final, J_{final} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), calculado segundo a Equação 3.

Na Equação 7 é indicado o cálculo da taxa rejeição de cor da membrana, TR (%). Sendo C_A é a concentração do corante no lado de alimentação e C_P é a concentração do corante no lado do permeado.

$$TR = \frac{C_A - C_P}{C_A} \times 100 = 1 - \frac{C_P}{C_A} \times 100 \quad (7)$$

A C_P foi calculada com base na Equação 8 considerando o efeito de diluição, onde M_i e M_f são as massas iniciais e finais do permeado e C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais da corrente fria.

$$C_P = \frac{C_f \cdot M_f - C_i \cdot M_i}{M_f - M_i} \quad (8)$$

Como no processo DMCD designa-se que apenas o vapor d'água permeie através dos poros da membrana do lado de alimentação para o lado de permeação, e que as moléculas de corante sejam retidas e devolvidas ao reservatório de alimentação, o valor da taxa de rejeição de cor varia entre 0-100%, onde 0 representa que o corante e o solvente passam livremente através da membrana e 100,0 % que representa completa rejeição de cor.

Para a avaliação do desempenho do processo, os parâmetros energéticos do processo também foram calculados. Utilizou-se a Equação 4 para o cálculo do GOR e a Equação 6 para a eficiência energética da Equação 6.

3.2.3 Caracterização das membranas

Somente a membrana de PTFE intacta e as membranas contaminadas dos experimentos da região ótima é que foram caracterizadas.

3.2.3.1 Hidrofobicidade

Utilizou-se um goniômetro (marca Ramé-Hart modelo 250-F1) equipado com *software* de processamento de imagem (DROPimage Advanced) para medição do ângulo de contato. O volume da 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. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

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

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

O Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) foi usada para analisar os elementos presentes nas amostras por meio das fotomicrografias geradas nas análises de MEV. Foi utilizado o *software* NORAN System SIX com uma tensão de aceleração de 10 kV e um sistema de espectrometria por dispersão de energia para as análises.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR – do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analisa qualitativamente os grupos funcionais presentes na superfície das membranas através da medição da energia absorvida para a vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos e de Polimerização do Departamento de Engenharia Química da UFSC utilizando um espectrômetro da marca Bruker modelo TENSOR 27. Os espectros de infravermelho ($650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) de cada membrana foram coletados do espectrômetro ATR-FTIR com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizadas 32 leituras de cada amostra e o espectro resultante representou a média destas medidas.

3.2.3.3 Espessura

A espessura das membranas foi determinada por meio de um micrômetro digital DIGIMESS. Foram realizadas 20 leituras aleatórias nas membranas selecionadas e os resultados são apresentados como valor médio \pm desvio padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

A etapa de execução dos experimentos DMCD aplicada ao tratamento de águas residuais têxteis foi realizada visando alcançar uma resposta ótima em dependência das variáveis envolvidas no processo. O planejamento fatorial composto central rotacional 2^3 foi realizado para avaliar o efeito individual de cada variável e efeitos das suas interações. Os resultados experimentais de fluxo final (J_{final}) e taxa de rejeição com as variáveis de estudo para o corante preto reativo são apresentados na Tabela 10 e para o preto disperso na Tabela 11.

Tabela 10 - Variáveis estudadas: Vazão de alimentação (V_a) Vazão de permeado (V_p), Temperatura de alimentação (T_a), seus níveis, e respostas (fluxo final - J_f e Taxa de Rejeição - TR) para o processo de destilação por membrana usando efluente sintético com corante PR.

Experimentos	V_a (L/min)	V_p (L/min)	T_a (°C)	J_f (kg/m ² h)	TR (%)
1	2	0,4	66	19,5	98,92
2	2	0,4	84	32,8	99,12
3	2	1	66	27,1	98,76
4	2	1	84	54,3	98,91
5	4	0,4	66	29,3	99,19
6	4	0,4	84	48,2	99,19
7	4	1	66	30,9	99,21
8	4	1	84	40,4	99,99
9	1,3	0,7	75	28,5	99,22
10	4,7	0,7	75	46,3	99,25
11	3	0,2	75	13,9	99,06
11	3	0,2	75	23,2	99,24
12	3	1,2	75	37,6	99,01
13	3	0,7	60	31,4	98,98
14	3	0,7	90	56,9	99,20
14	3	0,7	90	60,3	99,27
15	3	0,7	75	40,6	99,12
16	3	0,7	75	43,2	99,32
16	3	0,7	75	50,4	99,34
17	3	0,7	75	35,1	99,05

Fonte: Autor (2019).

Tabela 11- Variáveis estudadas: Vazão de alimentação (Va) Vazão de permeado (Vp), Temperatura de alimentação, seus níveis, e respostas (fluxo final- Jf e Taxa de Rejeição -TR) para o processo de destilação por membrana usando efluente sintético com corante PD.

Experimentos	Va (L/min)	Vp (L/min)	Ta (T°C)	Jf (kg/m²h)	TR (%)
1	2	0,4	66	16,1	98,85
2	2	0,4	84	44,1	99,03
3	2	1	66	32,8	99,13
4	2	1	84	45,2	99,09
5	4	0,4	66	17,9	99,19
6	4	0,4	84	42,8	99,11
7	4	1	66	33,0	99,23
8	4	1	84	47,3	99,05
9	1,3	0,7	75	30,9	99,35
10	4,7	0,7	75	36,9	99,18
11	3	0,2	75	18,4	99,15
12	3	1,2	75	46,3	98,73
13	3	0,7	60	23,1	99,28
14	3	0,7	90	53,5	99,20
15	3	0,7	75	39,8	99,18
16	3	0,7	75	35,2	99,14
17	3	0,7	75	41,8	99,02

Fonte: Autor (2019).

Os testes de normalidade, de aleatoriedade e de não correlação entre tratamentos dos erros foram realizados. Para este estudo, o nível de confiança foi de 95% ($\alpha = 0,05$). Nos tópicos a seguir segue a apresentação dos gráficos de Pareto para a análise dos efeitos das variáveis sobre as respostas para os dois corantes relacionando a influência da vazão de alimentação, vazão de permeado e da temperatura de alimentação para obtenção de alto fluxo de permeado.

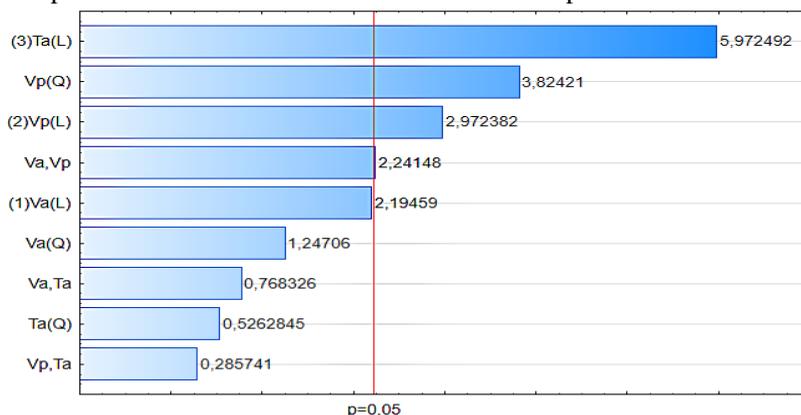
4.1.1 Fluxo Final

4.1.1.1 Efluentes com corante preto reativo

Na Figura 8 é mostrado o diagrama de Pareto para o corante preto reativo, onde a magnitude dos efeitos é representada pelas colunas, enquanto que a linha transversal às colunas representa a magnitude dos

efeitos ao nível de significância de 5%. Analisando a figura, observa-se os efeitos e a ordem de influência das variáveis independentes na resposta. As variáveis Ta linear e Vp quadrático e linear apresentam efeitos significativos ao nível de confiança de 95% em relação ao fluxo final, bem como interação Va e Vp. Observa-se também que os efeitos são positivos, ou seja, ao passar do nível mais baixo para o mais alto há um aumento no valor de fluxo de permeado.

Figura 8 - Diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos ($\alpha=0,05$) do efluente de corante PR das variáveis independentes estudadas relacionadas ao fluxo de permeado.



Fonte: Autor (2019).

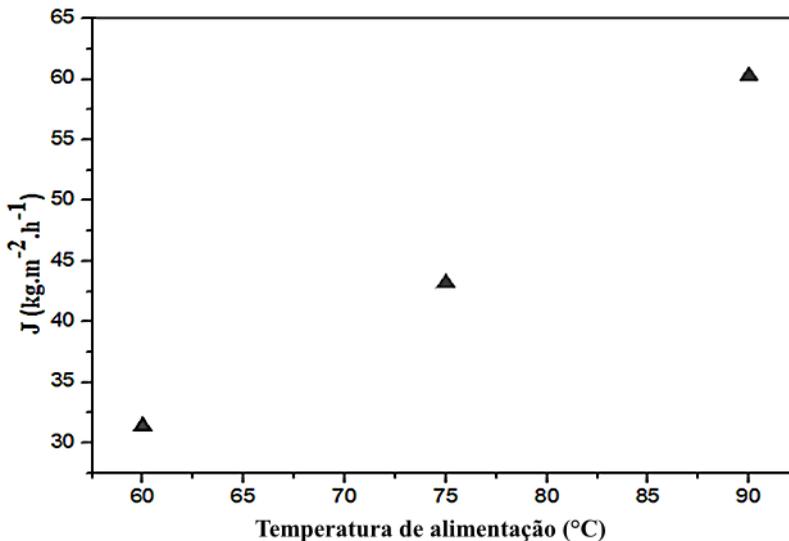
Diversas pesquisas já demonstraram que o fluxo aumenta com o incremento das variáveis estudadas nesse trabalho. A partir dos resultados apresentados na Figura 8, observa-se que temperatura de alimentação, além de ser a variável de maior influência, tem seu efeito quase duas vezes maior do que a vazão de permeado. Neste sentido, também se evidencia que a vazão de permeado tem mais influência do que a de alimentação, dado este não abordado e nem explicado nos relatos da literatura.

A temperatura de alimentação é um dos parâmetros mais importantes. O incremento desta variável aumenta a pressão parcial interfacial e, subsequentemente o fluxo transmembrana (HAYER; BAKHTIARI; MOHAMMADI, 2015). Ali et al. (2013) explicam que o fluxo de permeado aumenta exponencialmente com o acréscimo da temperatura da alimentação. Isso indica que a temperatura de alimentação contribuiu principalmente para maior gradiente de pressão

de vapor, aumentando a transferência de massa que corresponde ao padrão de fluxo de alta permeabilidade. A principal razão para o aumento do fluxo de água é que o aumento da temperatura entre a alimentação e o permeado aumentou a força motriz da pressão de vapor através da membrana, isso resulta em uma condução significativa e perda de calor latente, promovendo uma grande diferença de temperatura entre a solução em massa e a superfície da membrana.

Neste estudo, houve um aumento exponencial do fluxo de permeado com o incremento da temperatura de alimentação, ocorreu um aumento de 1,9 vezes para o corante preto reativo quando a temperatura foi aumentada de 60 °C para 90 °C, mostrando que os resultados estão em concordância com a literatura, como observado na Figura 9. Tendências semelhantes foram descritas em outros estudos, onde o fluxo de permeado foi melhorado de 3,2 a 3,4 vezes quando a temperatura da alimentação foi aumentada de 50 °C para 70 °C (OZBEY-UNAL et al., 2018). O incremento exponencial do fluxo de permeado no trabalho de Baghel et al. (2018) foi de aproximadamente 19,5 vezes com aumento da temperatura de alimentação de 25 °C para 85 °C.

Figura 9 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o corante preto reativo.

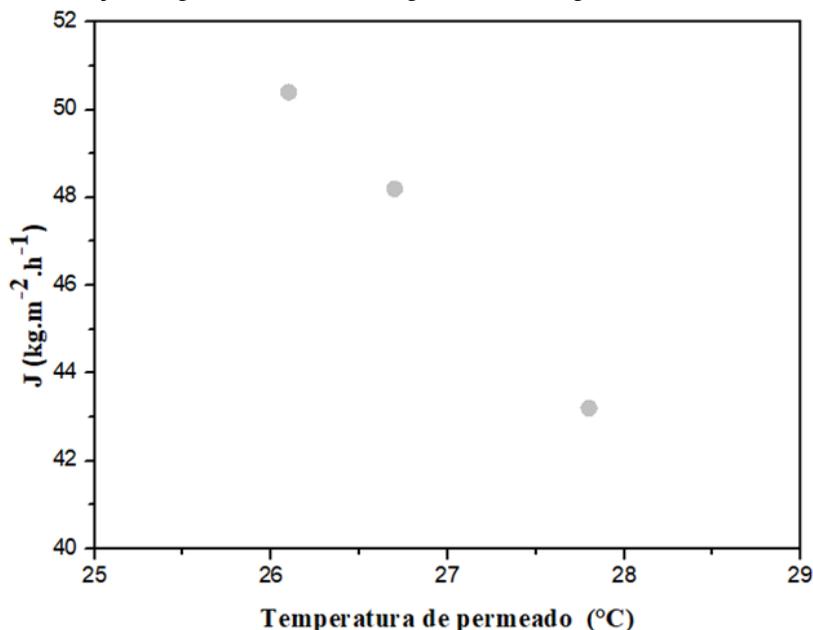


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 10 é apresentado o perfil do fluxo de permeado em função da temperatura de permeado para os experimentos com corante reativo. Observa-se comportamento contrário no caso desta variável: quando a temperatura de permeado aumenta, o fluxo de permeado diminui. Isto é atribuído ao fato que a força motriz (diferença de pressão de vapor transmembrana) se tornou menor e resultou em uma diminuição do fluxo de permeado. No entanto, as mudanças do fluxo de permeado não são tão pronunciadas como no caso da variação da temperatura de alimentação.

Ressalta-se que esta variável não foi incluída na definição de fatores para o planejamento experimental, pois o aspecto construtivo da unidade e a forma de refrigeração do permeado não permitiriam manipular ao mesmo tempo a temperatura de alimentação e a de permeado. Desta forma, permitiu-se que a temperatura de permeado variasse, mas procurou-se manter a temperatura do banho criotermostático, em torno de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todos os experimentos.

Figura 10 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o corante preto reativo.

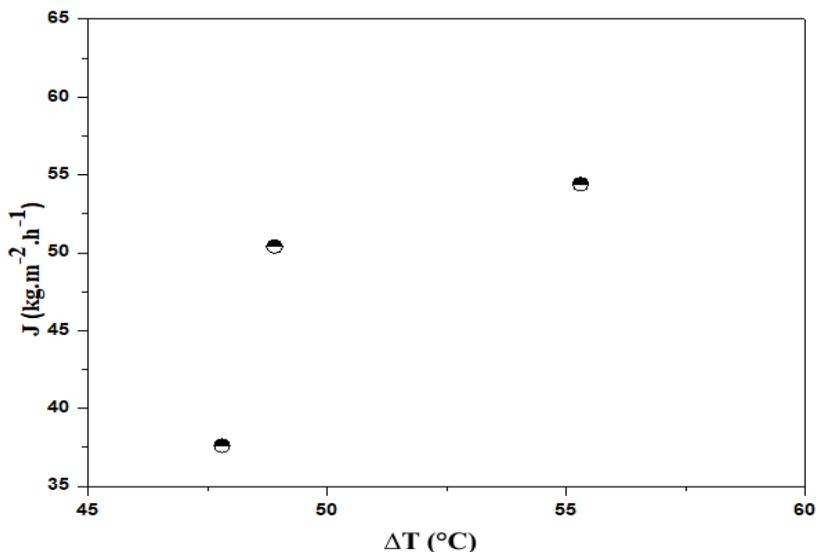


Fonte: Autor (2019).

Por esta razão, considerou-se mais adequado avaliar a diferença entre as temperaturas de alimentação e permeado. Observou-se que quanto maior a diferença entre gradiente, maior foi o fluxo de permeado. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 11. Uma vez que na DMCD a força motriz é determinada por um ΔT , quanto maior a força motriz maior o fluxo de permeado.

De fato, observou-se que mesmo com a temperatura de permeado sendo estabelecida em um valor mais elevado com o aumento da temperatura de alimentação, o gradiente entre estas duas foi maior, permitindo que maior fluxo fosse resultante nesta situação. Este é um resultado interessante, pois demonstra a possibilidade de operação com temperaturas mais altas na alimentação, e com maiores gradientes de temperatura de forma a aumentar o fluxo.

Figura 11 - Fluxo de permeado em função do gradiente de temperatura entre T_a e T_p (ΔT °C) para o efluente de corante preto reativo.



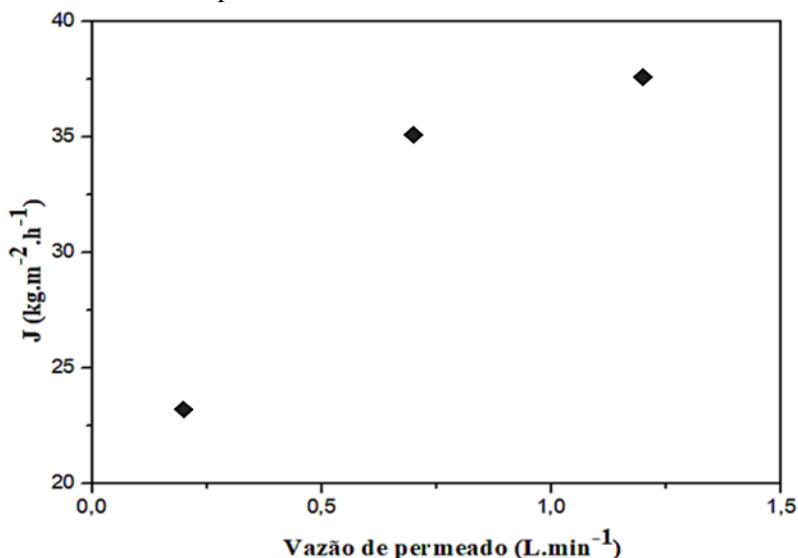
Fonte: Autor (2019).

Em relação à vazão de permeado, uma melhoria no fluxo de permeado foi observada quando essa variável foi incrementada (Figura 13). À medida que o coeficiente de transferência de calor no lado do permeado aumenta, a temperatura na superfície da membrana se

aproxima da temperatura no lado do permeado e, conseqüentemente, o fluxo do permeado aumenta (EL-BOURAWI et al., 2006).

Os resultados apresentados na Figura 12 de fluxo em relação à vazão de permeado estão de acordo com a literatura, e no caso deste trabalho observou-se o aumento de 1,6 vezes do fluxo de permeado com o aumento da vazão de permeado de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Vale ressaltar que o incremento maior ocorre até $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e que acima deste valor, o fluxo continua sendo aumentado, porém em proporção menor. Também é importante ressaltar que o resultado da análise dos efeitos (Figura 9) demonstrou que existe interação desta variável com a vazão de alimentação, e que, portanto, uma análise mais precisa é realizada quando estas variáveis são analisadas conjuntamente.

Figura 12 - Fluxo de permeado em função da vazão de permeado para o efluente de corante preto reativo.



Fonte: Autor (2019).

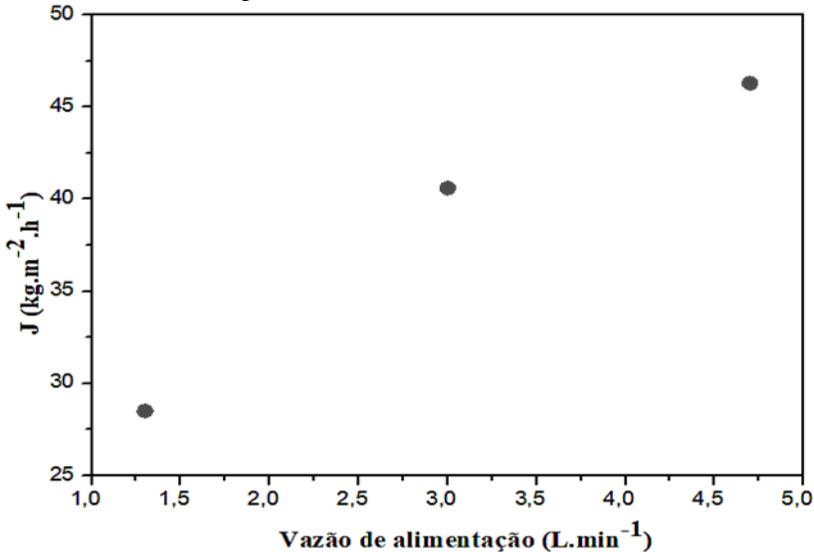
No caso de V_a , esta variável teve um valor de p muito próximo a 0,05, o que para o nível de significância de 5%, delimitado nesse trabalho, a tornou insignificante estatisticamente. Pela proximidade, a não significância pode estar associado a variações experimentais. De fato, a literatura relata que o aumento da vazão de alimentação aumenta o fluxo de permeado, pois o coeficiente de transferência de calor

umenta no lado da alimentação da membrana (ALCHEIKHHAMDON; DARWISH; HILAL, 2015). Isto porque o aumento na vazão pode melhorar o número de Reynolds, e também pode reduzir o tempo de permanência no módulo.

Este resultado também foi observado neste trabalho e pode ser visualizado na Figura 13 onde é exibida a relação do fluxo de permeado com a vazão de alimentação. O aumento no fluxo de permeado foi de 1,6 vezes para quando V_a variou de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para $4,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ibrahim e Ameen (2018) mostram que o fluxo de permeado aumentou com o acréscimo da vazão de alimentação em cerca de 67% quando a vazão teve um incremento de 0,3 para $1,07 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Outros estudos obtiveram resultados semelhantes quando a vazão da alimentação foi aumentada de $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para $1,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, onde nesse caso houve uma melhoria de 1 a 2 vezes (EL-BOURAWI et al., 2006). Há que se considerar que diferenças devem e podem ocorrer entre trabalhos devido às características do próprio sistema e da composição dos fluidos estudados.

Figura 13- Fluxo de permeado em função da vazão de alimentação para o efluente de corante preto reativo.

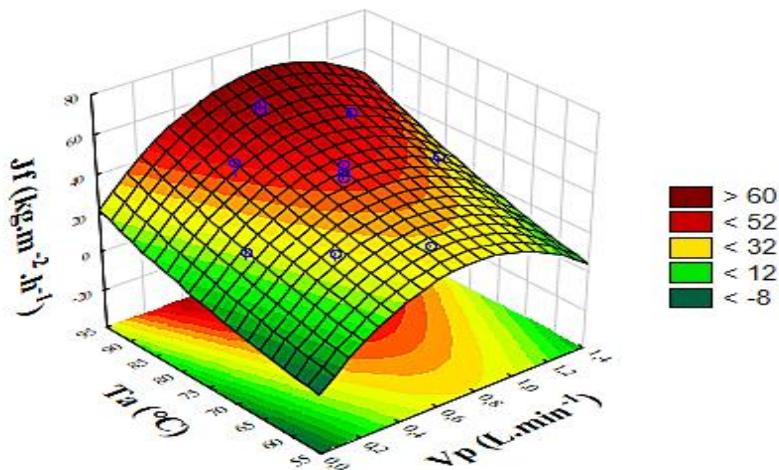


Fonte: Autor (2019).

Um resultado importante deste estudo foi a observação de que os efeitos de interação entre V_p e V_a são significativos, e nesse caso para a determinação das condições ótimas no processo estas variáveis não devem ser analisadas isoladamente pois o efeito de um depende do nível do outro. De acordo com Hayer, Bakhtiari e Mohammadi (2015) as vazões de alimentação e permeado têm efeito positivo sobre o fluxo transmembrana. Isto pode ser devido ao aumento do coeficiente de transferência de calor que é imposto pelo aumento de velocidade nas regiões mencionadas.

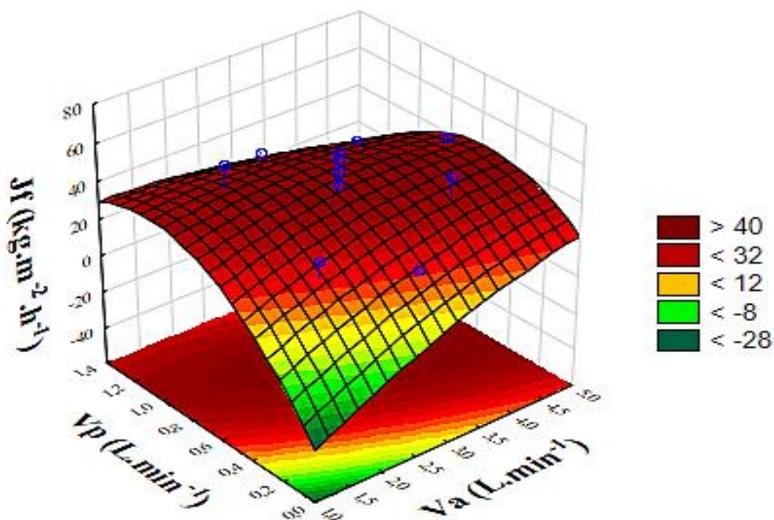
A determinação das condições ótimas de operação no processo é realizada por meio das análises da superfície de resposta. Na Figura 14, que apresenta a superfície de resposta entre T_a e V_p , observa-se que os maiores valores de produção de fluxo de permeado foram nos experimentos com maiores valores de T_a e valores médios de V_p . Na Figura 15 a superfície de resposta de V_a versus V_p mostra que os melhores fluxos se dão numa região de valores medianos de V_p numa amplitude maior para valores de V_a , o que permite uma flexibilidade de processo. E na Figura 16, que consta a superfície de resposta de T_a versus V_a , observa-se que os maiores valores de produção de fluxo de permeado foram nas regiões de maiores valores de T_a para qualquer valor de V_a .

Figura 14 - Superfície de resposta para o fluxo final em função de T_a e V_p do efluente de corante PR.



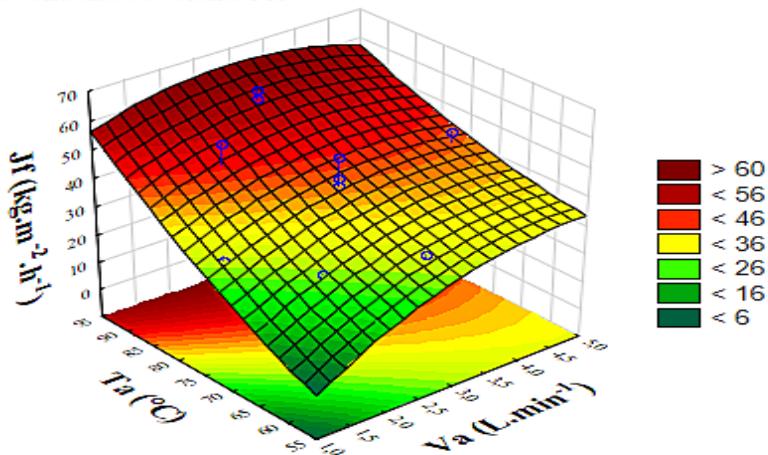
Fonte: Autor (2019).

Figura 15 - Superfície de resposta do fluxo final em função de V_p e V_a do efluente de corante PR. valores medianos de V_p numa amplitude maior para valores de V_a



Fonte: Autor (2019).

Figura 16 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_a do efluente de corante PR.

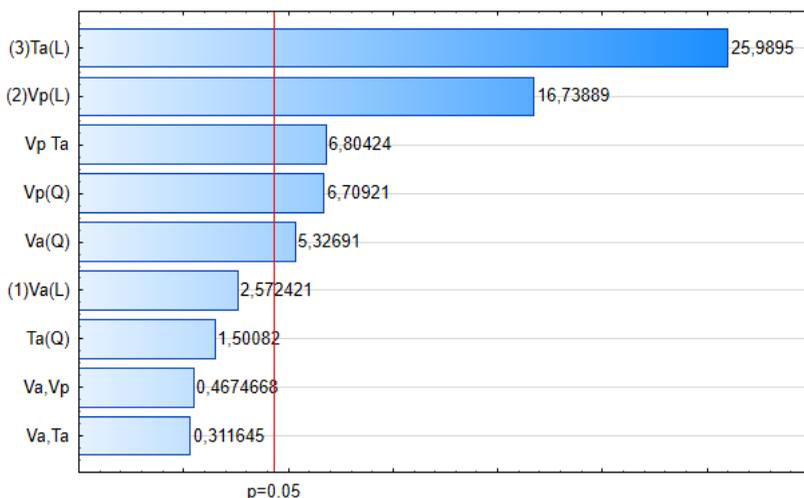


Fonte: Autor (2019).

4.1.1.2 Efluentes com corante preto disperso (PD)

Para o efluente de corante PD a análise estatística dos fatores estudados ao nível de significância de 95% é apresentada por meio de Diagrama de Pareto, na Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos ($\alpha=0,05$) do efluente de corante PD das variáveis independentes estudadas relacionadas ao fluxo de permeado.



Fonte: Autor (2019).

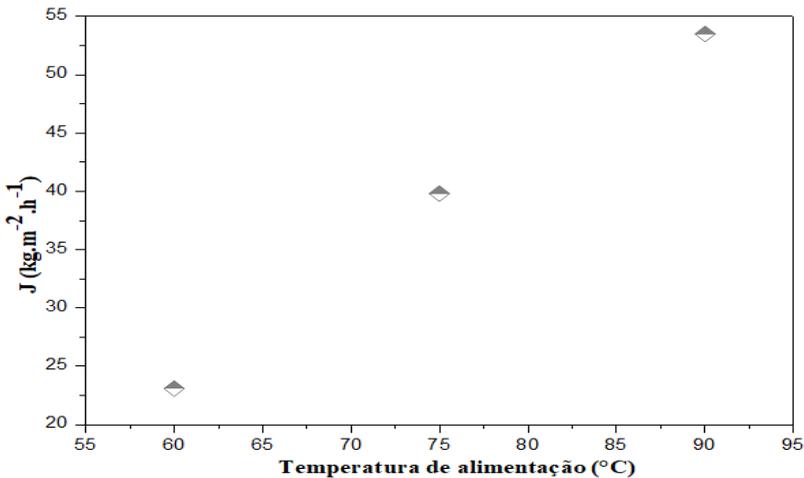
As variáveis Ta linear, Vp quadrático e linear, Va quadrático e a interação Vp e Ta apresentam efeitos significativos em relação ao fluxo final ao nível de 95% de confiança. Assim como observado para o estudo realizado com o corante reativo, a temperatura de alimentação se apresentou como a variável de maior influência sobre o processo. Porém, os ensaios com o corante disperso estudado apresentou diferente fluxo de permeado assim como magnitude dos efeitos dos fatores estudados. Este resultado é atribuído ao fato de que o fluxo de permeado está fortemente relacionado às propriedades químicas das classes dos corantes e à sua interação com a membrana.

Vale ressaltar que o corante preto disperso é uma mistura de corantes dispersos com menor massa molar em relação aos corantes reativos, que este possui diazo em sua estrutura molecular. Além disso, esse tipo de corante é pouco solúvel em temperaturas baixas e se

apresentam disperso no fluido, diferentemente do que ocorre com o corante reativo, que fica solubilizado.

A temperatura da alimentação é fundamental na recuperação da água. Conforme já abordado, em geral, o fluxo aumenta com o aumento da temperatura de alimentação devido ao incremento do coeficiente de transferência de calor. Quando a temperatura foi aumentada de 50 °C para 80 °C, o fluxo de permeado também aumentou 1,9 vezes no estudo de Hubadillah et al. (2018). Obviamente, o impacto da temperatura da alimentação é bastante alto controlando o fluxo de permeado. Para o corante preto disperso observou-se também um aumento de 2,3 vezes quando a temperatura foi aumentada de 60 °C para 90 °C, mostrando que os resultados estão em concordância com a literatura, como se visualiza na Figura 18.

Figura 18 - Fluxo de permeado em função da temperatura de alimentação do processo de DMCD para o efluente de corante preto disperso.

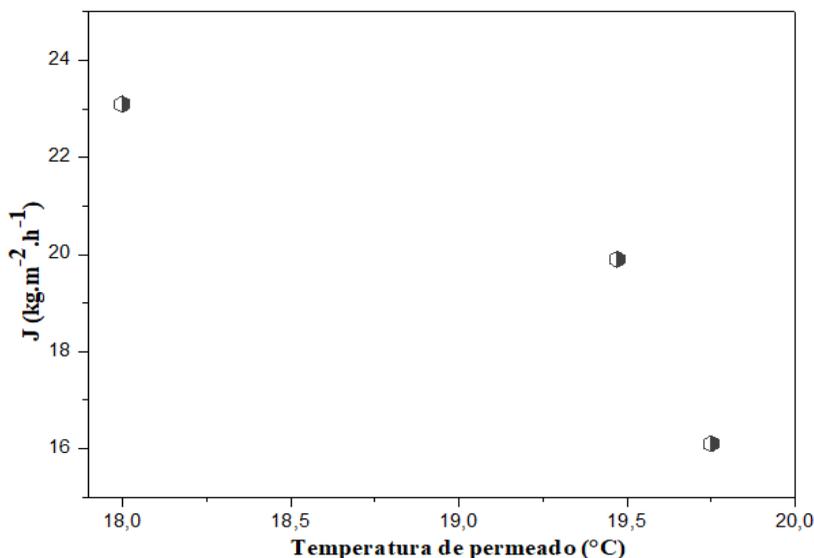


Fonte: Autor (2019).

Os resultados são visualizados na Figura 19 mostram a diminuição do fluxo de permeado com o aumento da temperatura de permeado. Da mesma forma que observado com o corante reativo, com a classe de corantes dispersos também se verificou que quanto maior a força motriz no processo DMCD, maior o fluxo.

Geralmente, o fluxo de permeado é fortemente dependente das propriedades químicas da solução corante e sua interação com o material da membrana (LAQBAQBI et al., 2019). E neste caso, o fluxo é reduzido, especialmente quando esta variável se mantém em um valor mais alto. Ou seja, aumentar a temperatura do permeado provoca o efeito inverso, isto é, diminui o fluxo. No entanto, conforme já exposto para o observado nos experimentos com corante reativo, as mudanças do fluxo de permeado não são tão pronunciadas como no caso da variação da temperatura de alimentação.

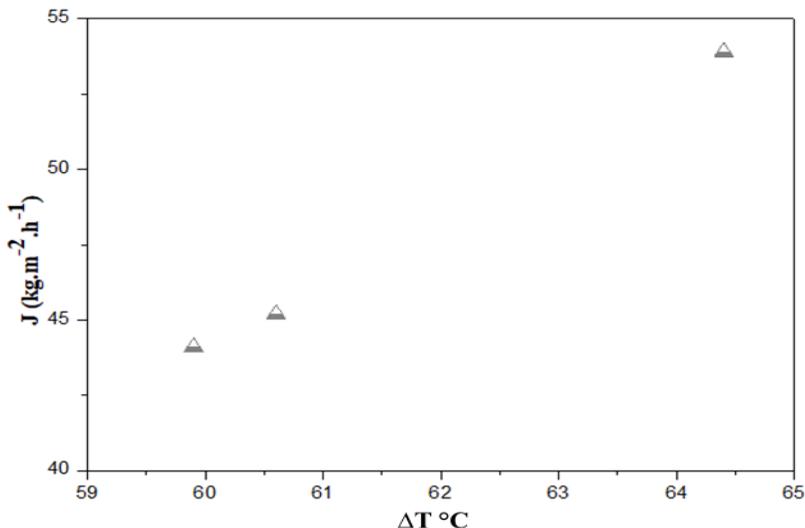
Figura 19 - Fluxo de permeado em função da temperatura de permeado do processo de DMCD para o efluente de corante preto disperso.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 20 é apresentado o fluxo de permeado em função da diferença de temperatura entre T_a e T_p (ΔT °C). Verifica-se que existe uma relação linear de aumento do fluxo em relação ao gradiente citado, e que assim como observado para o corante reativo, desde que o gradiente seja mantido, aumentando a diferença de pressão de vapor, maximizando a força motriz, há a possibilidade de operação em temperaturas mais altas mantendo-se valores elevados de fluxo.

Figura 20- Fluxo de permeado em função do gradiente de temperatura entre T_a e T_p (ΔT °C) para o efluente do corante preto disperso.

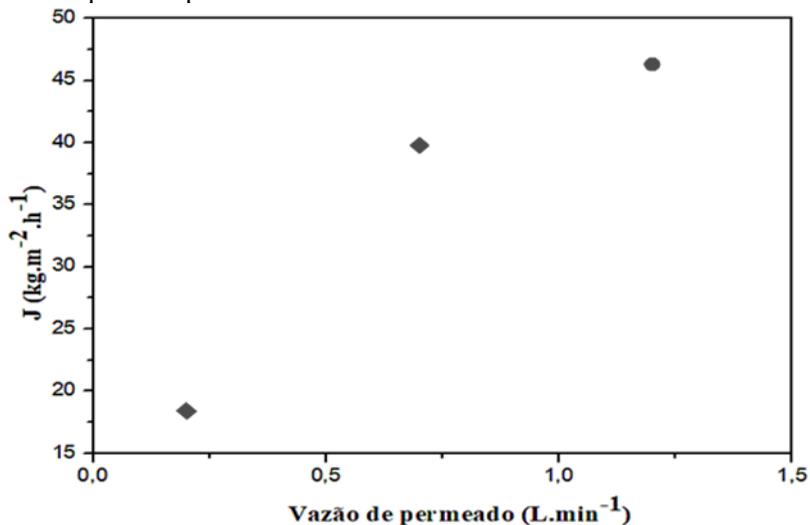


Fonte: Autor (2019).

Como já citado, com o incremento na vazão de permeado e da vazão de alimentação o fluxo de permeado aumenta, pois ocorre o aumento da transferência de calor melhorando desempenho da DM. Na Figura 21 é exibida a relação do fluxo de permeado com a vazão de permeado onde se observa o acréscimo de 2,5 vezes no fluxo quando ocorre o aumento de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ para $1,2 \text{ L.min}^{-1}$ para o corante PD. No caso da vazão de alimentação (Figura 22) verifica-se um aumento de 1,2 vezes quando esta variável é elevada de $1,3 \text{ L.min}^{-1}$ para $4,7 \text{ L.min}^{-1}$. Trabalhar com altas temperaturas de alimentação e menor temperatura de permeado minimiza a resistência da camada limite e maximiza o coeficiente de transferência de calor. Como resultado, maior fluxo pode ser alcançado (ASHOOR; MANSOUR; GIWA, 2016; ALKHUHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

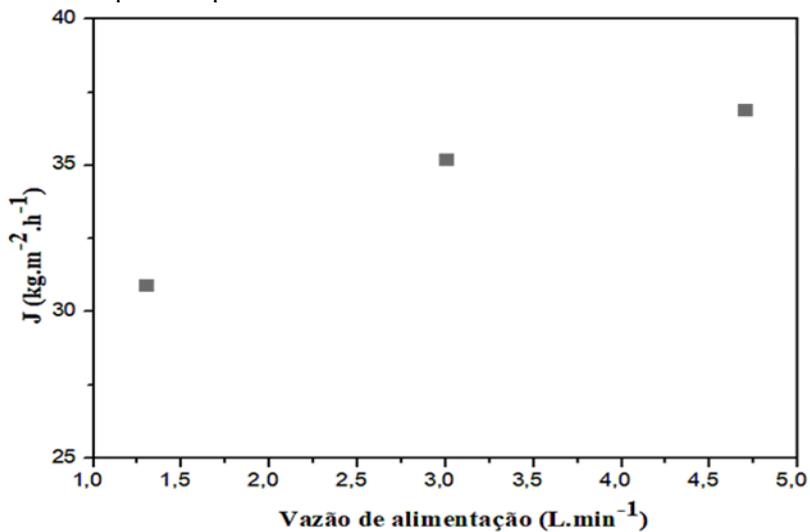
Diferente do observado para os experimentos com corante reativo, com a classe de corantes dispersos, a vazão de alimentação apresentou significância, portanto, a análise individual desta variável confirma o que já foi demonstrado na Figura 17, que sua influência é menor do que a da vazão de permeado.

Figura 21 - Fluxo de permeado em função da vazão de permeado para o corante preto disperso.



Fonte: Autor (2019).

Figura 22 - Fluxo de permeado em função da vazão de alimentação para o corante preto disperso.



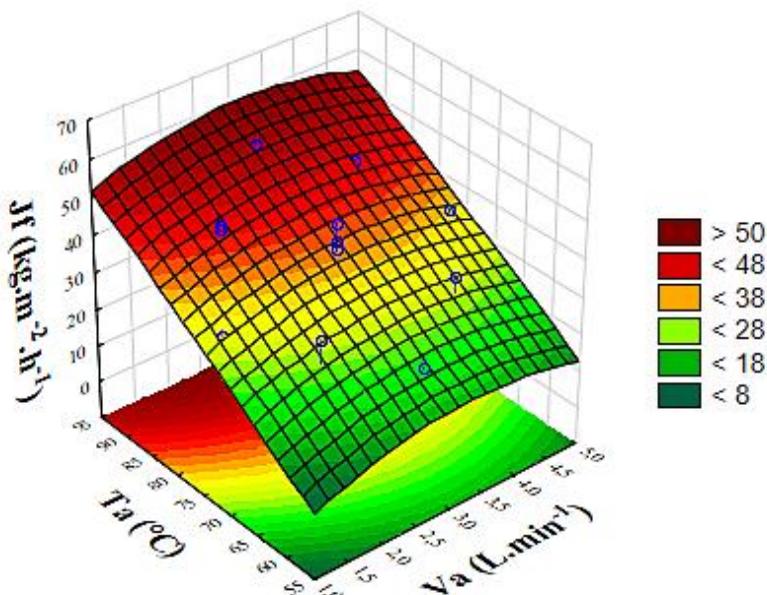
Fonte: Autor (2019).

A determinação das condições ótimas de operação no processo é realizada por meio das análises das superfícies de resposta geradas do planejamento experimental fatorial rotacional 2^3 . Os efeitos de interação das variáveis foram examinados e o nível ótimo de cada variável para resposta máxima foi determinado.

Observou-se que os efeitos principais e as interações de V_p T_a foram significativos, ao nível de 95% de confiança para o efluente de corante PD. A análise da superfície de resposta mostrou que a melhor condição para o processo DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis em que T_a , V_a e V_p apresentam maiores valores em relação aos experimentos da região ótima.

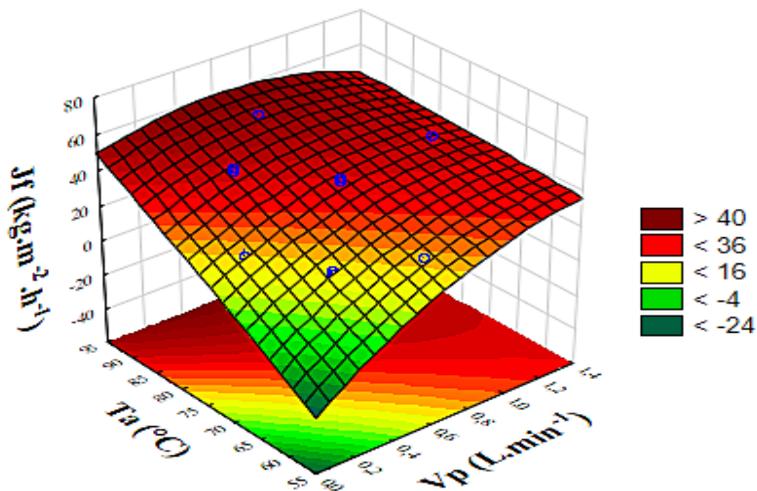
Nas Figuras 23, 24 e 25 são apresentadas as superfícies de resposta mostrando que os melhores fluxos são obtidos nas regiões de maiores vazões de T_a e valores médios de V_a e maiores de V_p . Todos os gráficos foram construídos considerando os valores médios das variáveis independentes que não constam nos respectivos gráficos.

Figura 23 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_a do efluente de corante PD.



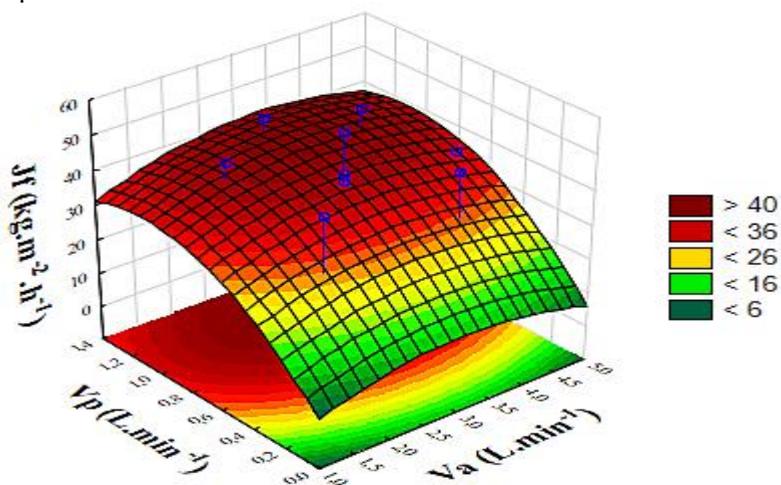
Fonte: Autor (2019).

Figura 24 - Superfície de resposta do fluxo final em função de T_a e V_p do corante PD.



Fonte: Autor (2019).

Figura 25 - Superfície de Respostas do Fluxo final em função de V_a e V_p do corante PD.



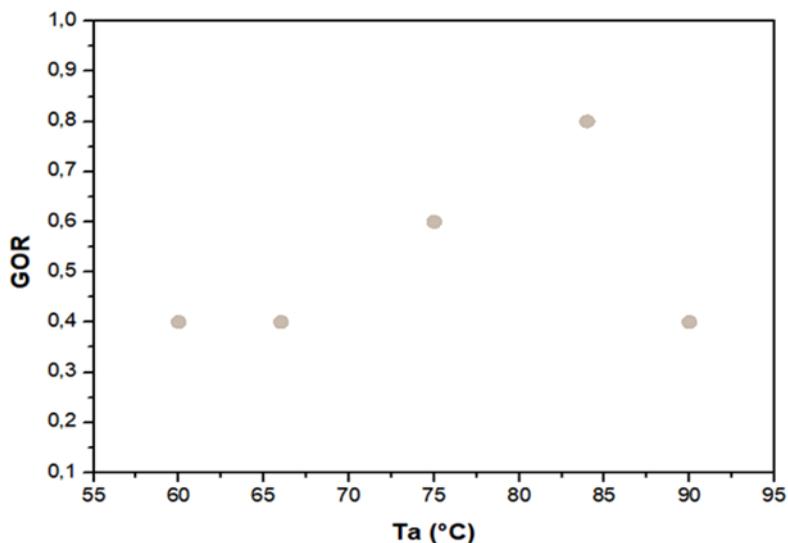
Fonte: Autor (2019).

4.1.1.3 Fatores energéticos

4.1.1.3.1 Gain Output Ratio

O GOR reflete quão bem a energia do processo DMCD é utilizada para a produção de água. Ullah et al. (2018) observaram em seu estudo que o GOR é aumentado com o incremento da temperatura da alimentação. Na Figura 26 são apresentados os resultados do GOR com o aumento da temperatura de alimentação para os experimentos realizados.

Figura 26 - Efeito da temperatura de alimentação sobre o GOR.



Fonte: Autor (2019).

Observa-se que quanto maior a temperatura de alimentação maior o GOR até um limite de 84°C. Ullah et al. (2018) explicam que os aumentos adicionais na temperatura de alimentação afetam adversamente o GOR do sistema e ocorre que uma camada limite térmica desenvolve-se devido ao efeito de polarização de temperatura na vizinhança da membrana. Este comportamento explica o porquê de o GOR ter diminuído a temperatura de 90°C.

No processo DM, o consumo de energia e o GOR são parâmetros importantes. Sistemas de GOR mais altos representam sistemas de energia térmica mais eficientes e consomem menos energia. Portanto, têm requisitos e custos de energia menores. (EYKENS; HITSOV; SITTER, 2017; SHIM; HE; GRAY, 2015; KHAYET, 2013).

Nesse sentido, mesmo com os resultados do planejamento experimental indicando que quanto mais alta a temperatura de alimentação maior o fluxo de permeado, a análise a partir dos cálculos GOR demonstram que o limite desta condição em relação à questão de melhor utilização da energia térmica é em torno de 84 °C (Figura 26), assim excluindo a temperatura de 90 °C como temperatura ótima para o processo, portanto a temperatura de 84° C é a ideal para alcançar um fluxo de permeado alto e ainda manter um bom GOR.

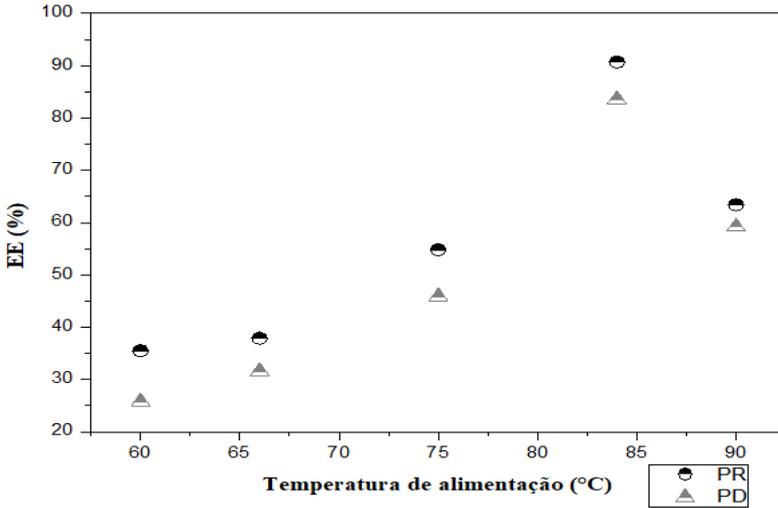
Estes resultados independem da classe de corante devido as variáveis que foram aplicadas a partir da Equação 4, então essa temperatura ótima é referente para os dois corantes.

4.1.1.3.2 *Eficiência Energética*

Na Figura 27 é possível visualizar os valores da eficiência energética em relação às temperaturas de alimentação do processo DMCD estudadas. Observa-se que aumentando a temperatura de 60 °C para 84 °C ocorreu um aumento da eficiência energética em 55,2 % para o corante preto reativo e para o disperso de 57,8 %. Alklaibi e Lior (2005) também observaram que aumentando a temperatura de alimentação de 40 °C a 80 °C, a eficiência energética aumentou em 12%. No trabalho de Ullah et al. (2018) a eficiência energética do processo DMCD usando uma membrana de PTFE comercial também aumentou de 70% para 95% com o aumento da temperatura.

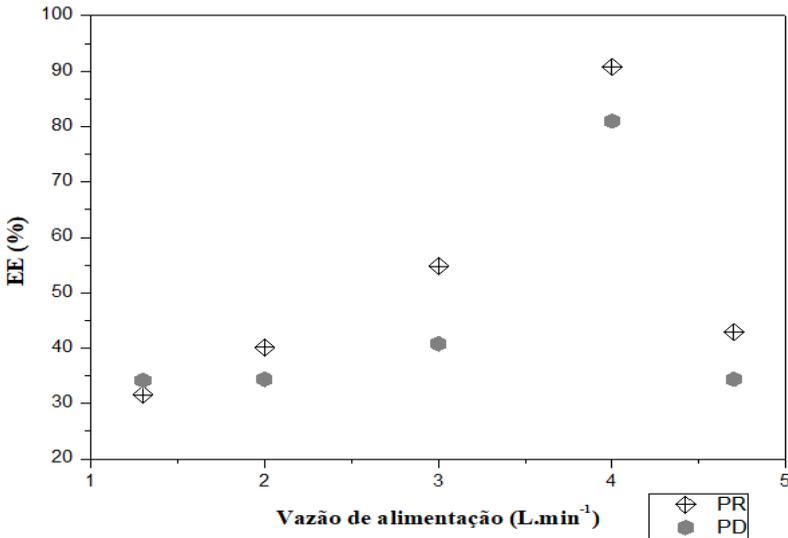
Análise semelhante foi realizada em função da vazão de alimentação (Figura 28). Na qual se observou um incremento de 59,1% para o corante preto reativo quando a vazão de alimentação foi aumentada de 1,3 L·min⁻¹ para 4 L·min⁻¹ e para o disperso de 46,8%. Neste caso, também se verifica um limite de operação, que determina um ponto de máxima eficiência quando a vazão de alimentação é de 4 L·min⁻¹.

Figura 27 - Eficiência energética (EE) em relação à temperatura de alimentação para o efluente de corante preto disperso e reativo.



Fonte: Autor (2019).

Figura 28 - Eficiência energética (EE) em relação à vazão de alimentação para o efluente de corante preto disperso e reativo.

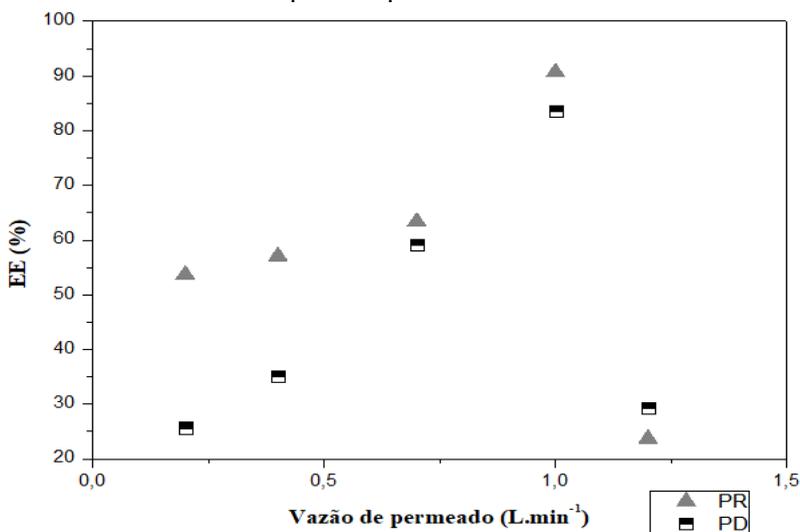


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 29 é apresentado o perfil da eficiência energética em relação à vazão de permeado. Houve um aumento de 37% para o corante preto reativo e 57,9% para o disperso. Em ambos os casos, os valores máximos foram obtidos com vazão de permeado igual a 1 L.min⁻¹.

Para o efluente de corante preto reativo a EE máxima foi de 90,7% enquanto que para o de corante disperso de 83,6%. Porém, observa-se que nos valores máximos a eficiência é reduzida. Um maior coeficiente de transferência de calor por convecção pode aumentar a força motriz, mas também pode aumentar a perda de calor na condução, simultaneamente. No processo DM, o consumo específico de energia está em uma troca entre a força motriz e a perda de calor na condução, assim, diminuindo a eficiência energética quando temperatura e vazões estão muito altas (LEE et al., 2018). Embora a DMCD não apresente tanta tendência ao *fouling* como nos processos convencionais esse fato também pode ser explicado pela deposição de *fouling* na membrana, pois Tijing et al. (2015) explica que as condições operacionais, como a temperatura da alimentação e a velocidade do fluxo podem afetar a extensão da incrustação.

Figura 29 - Eficiência energética (EE) em relação a vazão de permeado para o efluente de corante preto disperso e reativo.



Fonte: Autor (2019).

Concluindo, em relação à eficiência energética, observa-se que o limite das condições operacionais são em torno de 84 °C para temperatura, 4 L.min⁻¹ para vazão de alimentação e 1 L.min⁻¹ para vazão de permeado.

4.1.1.4 Modelagem estatística

O ajuste do modelo foi realizado por análise de variância (ANOVA), apresentada no Apêndice B para os dois corantes e no Apêndice C os gráficos dos resíduos. O valor de F calculado foi superior ao tabelado, portanto é válido com o nível de confiança de 95 % estudado. Nas Equações 9 e 10 são visualizados os modelos matemáticos para os efluentes de corante preto reativo e preto disperso, respectivamente.

$$J_f = 42,37 + 4,19V_p + 8,43T_a + 5,57V_p^2 + 4,41V_aV_p \quad (9)$$

$$J_f = 40,23 + 6,20V_p + 9,60T_a + 2,11V_a^2 + 2,76V_p^2 + 3,26V_pT_a \quad (10)$$

Para verificar a qualidade do ajuste do modelo linear podemos calcular o coeficiente de determinação (R^2). Temos: $R^2 = 0,89794$ para o modelo da Equação 8 referente ao corante PR e $R^2 = 0,97007$ para o modelo da Equação 9 que corresponde ao corante PD. Em porcentagem vale aproximadamente 89,8% e 97% o quanto os modelos são ajustáveis para obtenção do fluxo de permeado. A partir do modelo matemático observa-se que as variáveis estudadas e que se apresentaram significativamente importante são positivas, indicando que quando maior forem T_a , V_a e V_p , maior será o fluxo de permeado. Nesse caso de acordo com os estudos da literatura e deste trabalho os fenômenos do processo DCMD devem ser inseridos para decisão do ponto ótimo, pois de acordo com os fenômenos envolvidos nem sempre os maiores valores conseguem obter um fluxo de permeado alto.

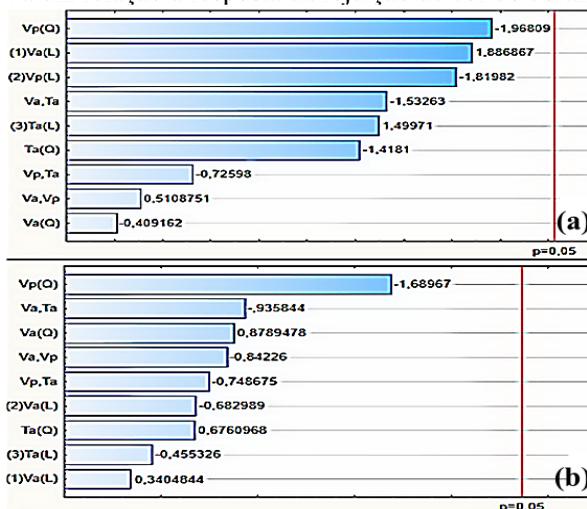
Observando os tratamentos realizados, os experimentos 4, 8 e 15 para o efluente de corante PR e 4, 8, 14 para o efluente de corante PR se inserem na região de condições ótimas para o maior fluxo de permeado. Define-se que as condições operacionais para melhores resultados de fluxo de permeado do processo DMCD associando-se fenômenos e aos fatores energéticos foram em que $T_a = 84^\circ\text{C}$, $V_a = 4 \text{ L.min}^{-1}$ e $V_p = 1 \text{ L.min}^{-1}$.

4.1.2 Taxa de Rejeição de Cor

A rejeição de cor é um parâmetro fundamental que deve ser considerado para determinar o desempenho da membrana e do processo DMCD. Na Figura 30 é apresentado o diagrama de Pareto que mostra os efeitos das variáveis Ta, Vp e Va em relação à resposta da rejeição de cor. Na taxa de rejeição de cor os fatores não são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança dos experimentos do corante PR como do corante PD. Vale ressaltar que o efeito de não significância nesse caso é válido, já que a taxa de rejeição de cor apresentou seus valores máximos em todos os experimentos para os dois corantes. Obteve-se o valor máximo de 99,34% para o corante PR e 99,35% para o corante PD, e os valores mínimos de 98,76% para PR e 98,73% PD.

Esse fato pode ser explicado devido à alta hidrofobicidade da membrana de PTFE, que provoca que o efeito de repulsão das gotas da solução de alimentação sobre as membranas o que minimizou o contato tanto do corante reativo, como disperso com a membrana, o que dificultou a sua permeação através dos poros da membrana. Dessa forma, foi observado que a rejeição de cor não depende das condições operacionais e sim das características das membranas e dos corantes.

Figura 30 - Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis Ta, Vp e Va em relação à resposta da rejeição de cor do corante PR (a) e PD (b).



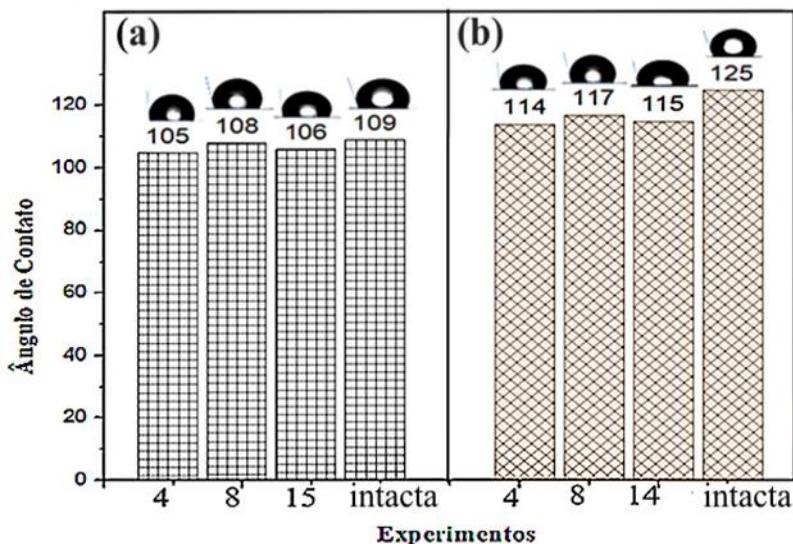
Fonte: Autor (2019).

4.1.3 Caracterização das membranas

Somente as membranas dos experimentos da região ótima é que foram caracterizadas. Experimentos 4, 8 e 15 para o corante PR e 4, 8 e 14 para o corante PD.

O tamanho do ângulo de contato representa a força das propriedades hidrofóbicas da membrana. A membrana de PTFE apresenta excelente desempenho hidrofóbico. O ângulo de contato da membrana de PTFE é superior a 90° . Na Figura 31 são mostrados os resultados de ângulos de contatos das membranas caracterizadas dos experimentos realizados na região de condições ótimas. As membranas intactas apresentam ângulos de contato diferentes, pois o ângulo foi medido com a gota dos corantes.

Figura 31 - Ângulos de contatos das membranas contaminadas e intacta nos experimentos realizados com os corantes (a) PR e (b) PD.



Fonte: Autor (2019).

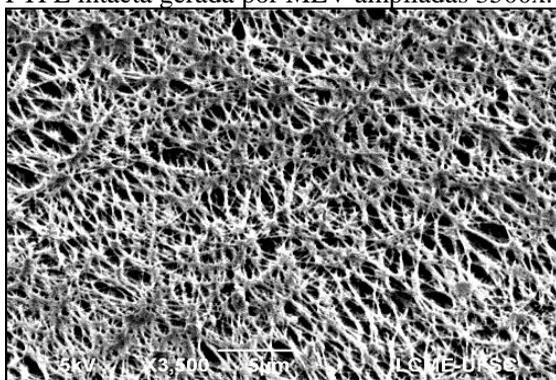
A interação do corante com a superfície da membrana produz tensão superficial na superfície da membrana. Portanto, a medição do ângulo de contato é uma técnica importante de caracterização da membrana. Observa-se a diminuição do ângulo de contato nas membranas contaminadas, possivelmente devido ao

acúmulo de partículas de corante sobre a membrana. Os corantes reativos e disperso apresentam estruturas diferentes, os corantes reativos tem maiores estruturas e tem afinidade com a água, o que favorece a adsorção de partículas de corantes dispersos sobre a superfície da membrana, nesse sentido a deposição de solutos altera a hidrofobicidade da superfície da membrana para os dois corantes em menor escala para o PR.

An et al. (2017) também observaram uma diminuição significativa do ângulo de contato, de $155,4^\circ$ a $87,1^\circ$ após 24 horas de operação DCMD de solução de corantes. Laqbaqbi et al., (2019) também registrou uma diminuição do ângulo para a membrana de PVDF-SF, alcançando um valor abaixo de 90° . Esta diferença nos valores pode ser atribuída ao tipo de incrustação estabelecido na superfície da membrana e penetração de corantes no interior dos poros da membrana.

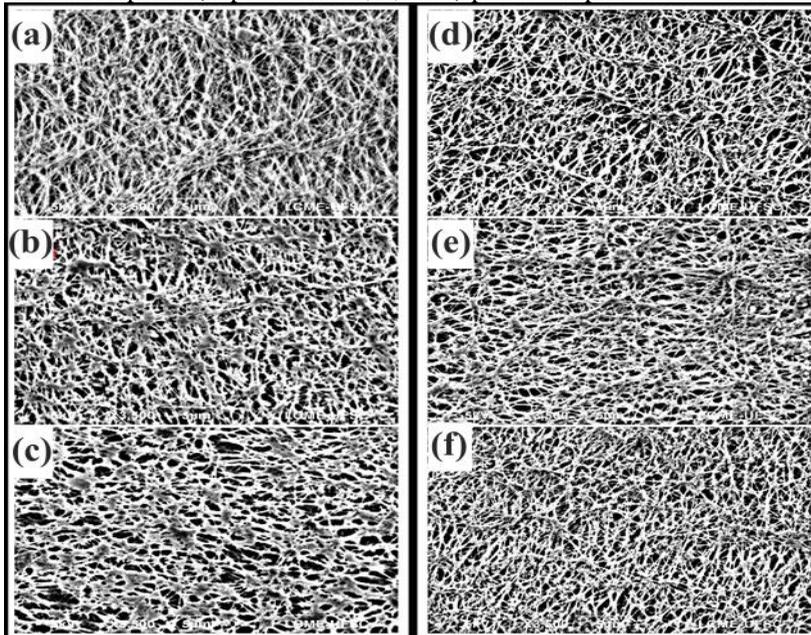
O aspecto morfológico das membranas foi verificado por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 32 é exibida a membrana de PTFE intacta e na Figura 33 são visualizadas as fotomicrografias das superfícies superiores das membranas de PTFE contaminadas com uma ampliação de 3500x.

Figura 32 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana de PTFE intacta gerada por MEV ampliadas 3500x.



Fonte: Autor (2019).

Figura 33 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas 3500x, sendo (a), (b) e (c) para corante preto reativo (experimento 4, 8, e 15) e (d), (e) e (f) para o corante disperso (experimento 4, 8, e 14) para os experimentos



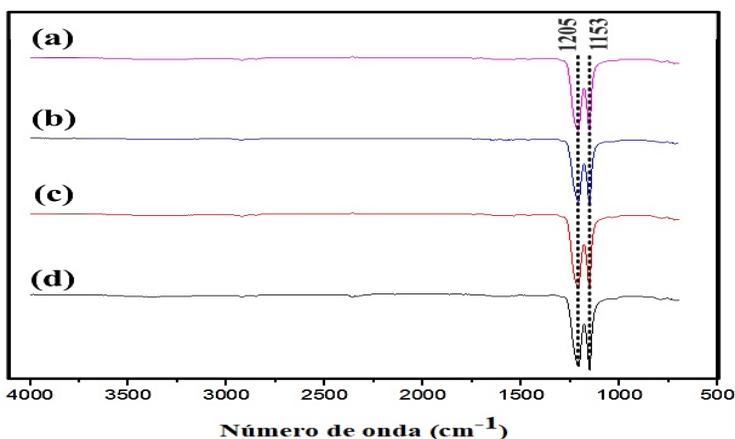
Fonte: Autor (2019).

Comparando-se as membranas contaminadas com a de PTFE intacta é notável a presença de poros e pouca deposição de solutos dos corantes reativos e dispersos, mas ainda assim ocorreu depósitos de elementos presentes nos corantes na superfície das membranas. Este fenômeno pode ser explicado considerando as características de cada corante e seu efeito de adsorção na superfície da membrana. Um maior depósito de partículas de corante disperso foi observado, indicando que o corante possivelmente maior tendência de deposição nas membranas do que o corante reativo, reforçando a hipótese de uma influência do caráter iônico desta classe. O mesmo ocorreu no trabalho de Ramlow et al. (2018) na qual também apresentou depósito de corante disperso na membrana de PTFE do que com corantes reativo. As fotomicrografias de MEV foram realizadas onde foi observado visualmente um maior acúmulo de partículas de corante.

Foi detectada através das fotomicrografias de MEV por meio de análises de EDX (apresentados no Apêndice D) a presença de apenas carbono, nitrogênio, flúor e oxigênio sobre as membranas após os experimentos de DMCD. A presença desses elementos é válida, já que são encontrados nas formulações dos corantes e na composição das membranas. Estes resultados confirmaram a presença dos corantes na superfície da membrana, porém mesmo assim ainda ocorreu alto fluxo de permeado. Como descrito acima, a rejeição e a atração do corante e a repulsão entre o corante e a membrana dependem de suas estruturas químicas e interações, indicando que a ligação química desempenha um papel importante para a incrustação do corante no processo DMCD.

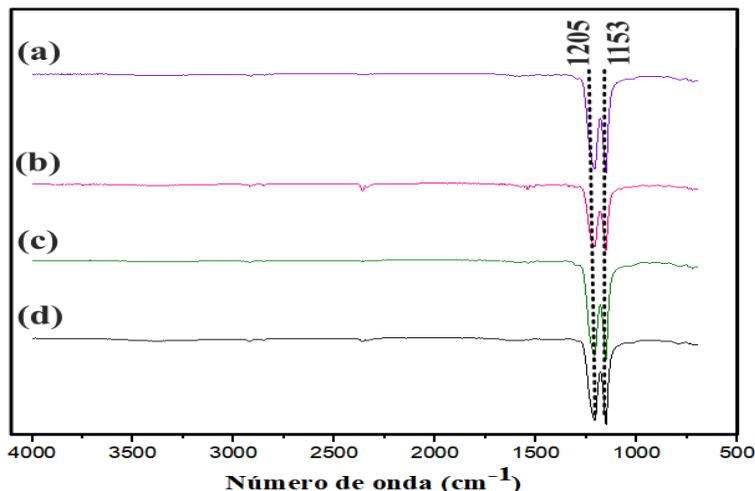
A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de determinar os espectros na região do infravermelho das membranas. Na Figura 34 são apresentados os resultados de ATR-FTIR para o corante PR e na Figura 35 os resultados para o corante PD. De acordo com os resultados pode-se afirmar que não houve alteração visível dos grupos funcionais característicos da membrana. Os resultados de ATR-FTIR mostram que os grupos funcionais da membrana de PTFE não apresentaram alterações indicando que a interação entre os componentes das soluções e a membrana foi restrita durante o tratamento de DMCD para a região ótima do planejamento dos dois corantes.

Figura 34 - Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD da região ótima (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 15 para o corante PR.



Fonte: Autor (2019).

Figura 35 - Espectros de ATR-FTIR da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD da região ótima (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 14 para o corante PD.



Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 12 são descritos os valores da espessura das membranas para o conjunto de condições na região ótima do planejamento. Observa-se que as espessuras são similares, não observando aumento relevante nas membranas contaminadas. Este resultado indica que durante o tempo de experimento as membranas não obtiveram sua estrutura alterada.

Tabela 12 - Valores da espessura das membranas para o conjunto de condições na região ótima do planejamento.

PTFE INTACTA - 0,108 (mm)			
Experimento	PR	Experimento	PD
4	0,109 ± 1	4	0,110 ± 1
8	0,110 ± 1	8	0,108 ± 1
15	0,113 ± 1	14	0,111 ± 1

Fonte: Autor (2019).

4.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESTATÍSTICO: TINGIMENTOS

Adotando os níveis ótimos dos fatores estudados e a condição otimizada do processo ($T_a = 84^\circ$, $V_a = 4$ L/min e $V_p = 1$ L/min) avaliou-se o método a partir das análises dos tingimentos utilizando-se efluentes reais dos corantes preto reativo e disperso.

4.2.1 Água residual do tingimento de algodão com o corante PR

Para o experimento DMCD com a condição ótima definida pelo planejamento com a água residual do tingimento de algodão com o corante PR não houve um desempenho efetivo do processo. Após 30 min de experimento ocorreu a migração da solução de alimentação na forma líquida para o lado de permeação. Nesse caso os produtos químicos auxiliares presentes no tingimento do algodão descritos na Tabela 6 influenciaram no desempenho do processo DMCD. A membrana de PTFE teve seus poros molhados pela solução de alimentação, pois o banho de tingimento apresentava alta concentração de sal, de corante, álcali e presença de tensoativos. Na Tabela 13 é descrito as características do banho de tingimento de corante PR.

Tabela 13- Características do banho de tingimento de corante PR.

Características do banho de tingimento de corante PR	
pH	12
Temperatura	84 °C
Concentração de PR	108,2 mg/L

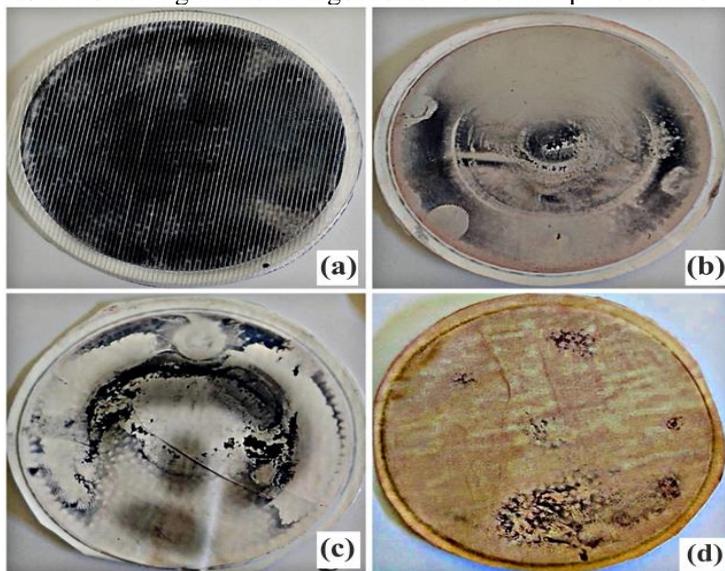
Fonte: Autor (2019).

Devido ao efeito de concentração da solução de alimentação, espécies inorgânicas e orgânicas se acumulam, causando entupimento e umedecimento. O depósito da alta concentração dos reagentes que compõem a solução de alimentação pode ter sido capaz de danificar a superfície da membrana e permitir a passagem de solutos não voláteis através das membranas. Nos trabalhos de Ramlow (2018) e Lin et al. (2015) explica-se que 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 pode converter a superfície hidrofóbica em superfície

hidrofílica, reduzindo assim o ângulo de contato superficial aparente e facilitando a ocorrência de molhamento da membrana.

Para fins de comprovação foram realizados os experimentos com a condição ótima para as membranas de PP, PVDF e PA. Após 45 min de operação com a membrana de PP, 90 min com a de PVDF e 120 min com a de PA, ocorreu o vazamento da solução de alimentação na forma líquida para o lado de permeação de todas as membranas. Nesse sentido, observa-se que membranas poliméricas não são viáveis neste caso e que o desenvolvimento e/ou modificação de novas membranas que impeçam o molhamento da membrana por surfactantes e dos produtos químicos auxiliares no processo de DMCD com água residual do tingimento de algodão com o corante PR é necessário. Na Figura 36 é mostrado o resultado visual das membranas após os tempos de experimento.

Figura 36 - Resultado visual das membranas de PTFE (a), PVDF (b), PP (c) e PA (d) depois de aplicadas ao processo DMCD com águas residuais do tingimento de algodão com o corante preto reativo.



Fonte: Autor (2019).

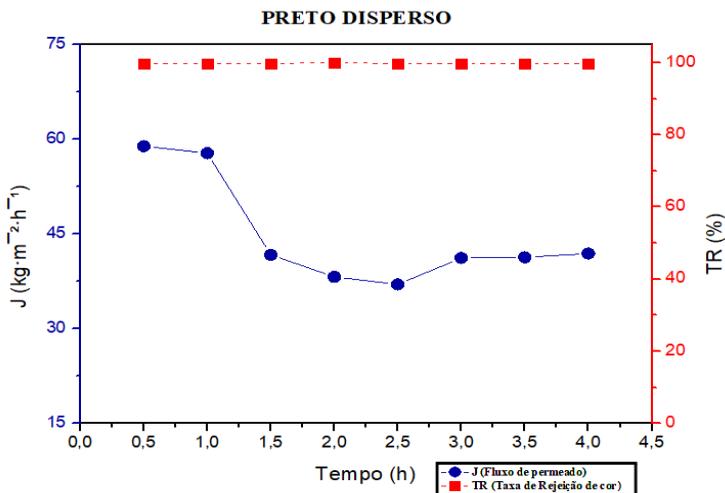
4.2.2 Água residual do Tingimento de Poliéster com corante PD

Para o experimento DMCD com a condição ótima definida pelo planejamento com a água residual do tingimento de poliéster com o

corante PD foi obtido um fluxo final de permeado $J_f = 41,9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ como mostra a Figura 37, semelhante ao obtido com solução sintética do corante PD de $47,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Observou-se que houve uma diminuição do fluxo de apenas 11%. Na Figura 37 é mostrado também os resultados de taxa de rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DCMD no tratamento de água residual do tingimento de poliéster com o corante PD e a membrana de PTFE. A presença dos produtos químicos auxiliares descritos na Tabela 6, como os agentes dispersantes é responsável pela diminuição do fluxo, apresentando influência no desempenho do processo de DMCD. A deposição ocorre devido à adsorção de moléculas do corante na superfície da membrana, entupindo os poros por partículas em suspensão.

No processo a solução sintética utilizada apresentava $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de corante. Podemos observar as características do banho de tingimento para o corante PD na Tabela 14, na qual apresenta uma concentração de $95,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, ocorreu um aumento de 3,2 vezes na concentração. A literatura afirma que o aumento da concentração da solução de alimentação pode causar diminuição do fluxo de permeado.

Figura 37 - Fluxo de permeado e taxa de rejeição de cor em função do tempo de operação do processo de DMCD no tratamento de água residual do tingimento de poliéster com o corante PD e a membrana de PTFE.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 14 - Características do banho de tingimento de corante PD.

Características do banho de tingimento de corante PD	
pH	7,05
Temperatura	84 °C
Concentração de PD	95,4 mg/L

Fonte: Autor (2019).

Um resultado positivo é que a taxa de rejeição se manteve alta durante todo o experimento. Devido à alta hidrofobicidade da membrana de PTFE, o efeito de repulsão das gotas da solução de alimentação sobre a membrana de PTFE minimizou o contato do corante PD e os auxiliares químicos presentes no tingimento, o que dificultou a sua permeação através dos poros da membrana mantendo a TR de acima de 99%.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como proposta determinar as condições ótimas operacionais do processo DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis por meio de planejamento fatorial. Observou-se que em relação a taxa de rejeição, nenhuma das variáveis estudadas apresentou significância ao nível de 95%, atribuindo-se a este resultado a dependência para essa resposta a características das membranas e corantes e não as condições operacionais empregadas. Quando o fluxo de permeado foi avaliado como resposta, observou-se que a temperatura de alimentação é o efeito mais significativo para as duas classes de corantes preto estudadas: reativo e disperso. No caso do corante reativo, a vazão de permeado seguida da interação entre esta variável e a vazão de alimentação foram os efeitos de maior significância. Já com o corante disperso, a vazão de permeado também se apresentou significativa, mas a interação observada foi entre esta variável e a temperatura de alimentação.

Analisando-se os resultados do planejamento experimental em conjunto com os aspectos energéticos pode-se determinar que as condições ótimas do processo são $T_a = 84^\circ$, $V_a = 4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $V_p = 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para as duas classes de corantes estudadas.

O uso de planejamento experimental composto central possibilitou uma avaliação do processo e forma mais completa, estabelecendo valores operacionais que permitem maximizar a resposta, que nesse caso foi fluxo de permeado.

As membranas contaminadas dos tratamentos realizados com respostas mais altas foram caracterizadas e observou-se que a deposição de corantes sobre a superfície da membrana foram as mínimas, mostrando que a condição ótima é válida para melhorar a interação entre membrana e corante, não comprometendo o processo DMCD.

Fez-se a aplicação da condição ótima com águas residuais dos tingimentos de algodão com o corante PR e de poliéster com o corante PD, onde verificou-se que com o corante PR não houve um desempenho efetivo do processo devido ao molhamento da membrana de PTFE pelos produtos químicos auxiliares e que neste caso as membranas poliméricas não são viáveis. Para o corante PD os resultados foram efetivos, mostrando menor tendência à deposição dos corantes dispersos sobre a membrana.

Sabendo que o processo DMCD é viável para tratamento de águas residuais têxteis, mais pesquisas devem ser realizadas para

incentivar sua implementação industrial. Assim, sugere-se para pesquisas futuras:

- a) Avaliar a influência de diferentes concentrações dos corantes têxteis na corrente de alimentação;
- b) Determinar a influência de cada auxiliar do banho de tingimento nos efeitos de molhabilidade da membrana;
- c) Desenvolver membranas ou promover modificações nas comerciais para suportarem altas temperaturas e efeito dos auxiliares químicos presentes nos tingimentos têxteis;
- d) Analisar a viabilidade econômica do processo de DMCD aplicado à indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

AHMAD, B.; BHATTI, I. A.; BHATTI, H. N.; ABBAS, M. A Study of Physico-Chemical Properties, Exhaust Dyeing of Cotton with Synthesized azo-reactive Dyes and Their Printing Applications. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, n. 06, p. 2–7, 2012.

ALCHEIKHHAMDON, A. A.; DARWISH, N. A.; HILAL, N. Statistical analysis of air-gap membrane desalination experimental data: Hypothesis testing. **Desalination**, [s. l.], v. 362, p. 117–125, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.003>.

ALI, A. **Evaluation of membrane characteristics and thermal polarization in membrane distillation**. 2017. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Chemical and Process Engineering, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2017. Cap. 188.

ALI, A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E.; ALJLIL, S.; ALHARBI, O. A. Experimental and theoretical evaluation of temperature polarization phenomenon in direct contact membrane distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 91, n. 10, p. 1966–1977, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.030>.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, [s. l.], v. 287, p. 2–18, 2012.

ALKLAIBI, A. M.; LIOR, N. Transport analysis of air-gap membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 255, n. 1–2, p. 239–253, 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.038>.

AN, A. K.; GUO, J.; LEE, E. J.; JEONG, S.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; LEIKNES, T. O. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 525, n. p. 57–67, 2017AN, Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.028>.

ARCY, A R. **Análise da aplicação de tensoativos naturais e biodegradáveis no processo de lavagem pós tingimento têxtil como alternativa de P+L.** 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ASHOOR, B. B.; MANSOUR, S.; GIWA, A.; DUFOUR, V.; HASAN, S. W. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. **Desalination**, [s. l.], v. 398, p. 222–246, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.043>.

BAGHEL, R.; UPADHYAYA, S.; CHAURASIA, S. P.; SINGH, K.; KALLA, S. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for naphthol blue black dye removal in vacuum membrane distillation. **Journal of Cleaner Production**, 199, 900–915, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.214>

BANAT, F.; JWAIED, N.; ROMMEL, M.; KOSCHIKOWSKI, J.; WIEGHAUS, M. Desalination by a «compact SMADES» autonomous solarpowered membrane distillation unit. **Desalination**, [s. l.], v. 217, n. 1–3, p. 29–37, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.028>

BARATO, N.C, 2008. **Clarificação de Suco de Caju Através de Separação por Membranas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora Unicamp, 1996.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L.** São Paulo: CETESB; SINDITEXTIL, 2009. 85 p.

BELEM, A. C. V.; PEREIRA, A. M. T.; DARÉ, C. T.; et al. **Programa seis sigmas Black Belt.** FDG, volume II, 2002.

BRAGA W. J. **Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis**. Defesa de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

CAMACHO, L. M.; DUMÉE, L.; ZHANG, J.; LI, J. De; DUKE, M.; GOMEZ, J.; GRAY, S. Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 94–196, 2013.

CARVALHO, J G. **Modificações de superfície em tecido de polietileno tereftalato (pet) para aplicações na indústria têxtil**. 2018. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

CHANWALA, J.; KAUSHIK, G.; DAR, M. A.; UPADHYAY S.; AGRAWAL A. Process optimization and enhanced decolorization of textile effluent by *Planococcus* sp. isolated from textile sludge. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], v. 13, p.122–129, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2018.11.008>.

CHENG, D.; GONG, W.; LI, N. Response surface modeling and optimization of direct contact membrane distillation for water desalination. **Desalination**, [s. l.], v. 394, p. 108–122, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.029>.

CHERYAN, M. (Ed.) Ultrafiltration and microfiltration handbook. Lancaster: **Technomic Publ.**, 1998. 526 p.

CRISCUOLI, A.; CARNEVALE, M. C.; DRIOLI, E. Evaluation of energy requirements in membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 1098–1105, 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.03.006>.

CRISCUOLI, A.; ZHONG, J.; FIGOLI, A.; CARNEVALE, M. C.; HUANG, R.; DRIOLI, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 20, p. 5031–5037, 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.014>.

CURI, P. F. **Estudo da viabilidade econômica da utilização de secador térmico rotativo de lodos como alternativa de redução do volume de lodos têxteis.** 2007. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DENG, R; XIE, L; LIN, H. Integration of thermal energy and seawater desalination. **Energy**, [s.l.], v. 35, n. 11, p.4368-4374, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.05.025>.

DIEL, J. L. **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração.** 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DILAVER, M.; HOCAOĞLU, S. M.; SOYDEMIR, G.; DURSUN, M.; KESKINLER, B.; KOYUNCU, İ.; AĞTAŞ, M. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 171, p. 220–233, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.015>.

EL-BOURAWI, M.; DING, Z.; MA, R. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 285, n. 1-2, p.4-29, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.002>.

ELEIWI, F; GHAF FOUR, N; ALSAADI, A S. Dynamic modeling and experimental validation for direct contact membrane distillation (DCMD) process. **Desalination**, [s.l.], v. 384, p.1-11, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.004>.

ELEIWI, F; LALEG-KIRATI, T M. Dynamic modeling and optimization in membrane distillation system. **Ifac Proceedings Volumes**, [s.l.], v. 47, n. 3, p.3327-3332, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.3182/20140824-6-za-1003.02475>. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.048>.

ESCALEIRA, L A. **Extração e pré concentração no ponto nuvem para a determinação de metais em águas salinas por = Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma**

Indutivamente Acoplado. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

EYKENS, L.; HITSOV, I.; DE SITTER, K.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B. Direct contact and air gap membrane distillation: Differences and similarities between lab and pilot scale. **Desalination**, [s. l.], v. 422, p. 91–100, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.018>.

EYKENS, L.; REYNS, T.; DE SITTER, K.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B. How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled. **Desalination**, [s. l.], v. 399, p. 105–115, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.08.019>.

FARD, A K; RHADFI, T; KHRAISHEH, M. Reducing flux decline and fouling of direct contact membrane distillation by utilizing thermal brine from MSF desalination plant. **Desalination**, [s.l.], v. 379, p.172-181, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.004>.

FARIAS, S. **Reúso do efluente do processo de tingimento e utilização da enzima Horseradish peroxidase livre e imobilizada para a remoção de corantes reativos utilizados na indústria têxtil.** 2017. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FEBRATEX (Brasil) (Org.). **Setor têxtil 2018: quais as perspectivas e cenários?** 2018. Disponível em: <<https://fcem.com.br/noticias/setor-textil-2018-quais-as-perspectivas-e-cenarios/#.WzWLR9JKjIV>>. Acesso em: 20 maio 2018.

FINARDI, C. Processo de design de moda: uma análise aplicada em pequenas empresas de confecção da grande Florianópolis – Santa Catarina. **Perspectivas em Gestão & Conhecimento**, João Pessoa, v. 6, n. 2, p.134-152, dez. 2016.

GÁZQUEZ, D.; SÁNCHEZ-VIÑAS, M.; BAGUR, M. G.; GARCÍA, G. Application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables associated with the simultaneous solvent extraction of several

metals. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 105–108, 1998.

GARCÍA, J. V.; DOW, N.; MILNE, N.; ZHANG, J.; NAIDOO, L.; GRAY, S.; DUKE, M. Membrane distillation trial on textile wastewater containing surfactants using hydrophobic and hydrophilic-coated polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes. **Membranes**, [s. l.], v. 8, n. 2, 2018.

GOMES, J. **Química da cor e dos corantes**. Braga: Curso de Química da Qualidade, 43p, 2000.

GONÇALVES, R. A. M. **Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais**. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Têxtil, Universidade do Minho, Braga, 2017.

GONZÁLEZ, D; AMIGO, J; SUÁREZ, F. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 80, p.238-259, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>.

GRYTA, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 325, n. 1, p. 383–394, 2008.Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.001>.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000

GUILLÉN-BURRIEZA, E; BLANCO, J; ZARAGOZA, G. Experimental analysis of an air gap membrane distillation solar desalination pilot system. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 379, n. 1-2, p.386-396, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.009>.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotocatalítica – UV/H₂O₂ – para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HAYER, H; BAKHTIARI, O; MOHAMMADI, T. Simulation of momentum, heat and mass transfer in direct contact membrane distillation: A computational fluid dynamics approach. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 21, p.1379-1382, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.009>.

HITSOV, I.; EYKENS, L.; SCHEPPER, W. De; SITTER, K. De; DOTREMONT, C.; NOPENS, I. Full-scale direct contact membrane distillation (DCMD) model including membrane compaction effects. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 524, p.245-256, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.044>.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D., MATSUURA, T.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; AMIN, S. Z. M. Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater desalination via direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, 22–31, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.089>.

HUNGER, K. Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Applications. Germany: Wiley-VCH, 2003, 660 p.

IBRAHIM, S. S.; AMEEN, N. A. M. Desalination of saline water using direct contact membrane distillation (DCMD). **Al-Khwarizmi Engineering Journal**, v. 14, n.2, p.116-122, 2018. <https://doi.org/10.22153/kej.2018.12.005>.

JACOB, P.; PHUNGSAL, P.; FUKUSHI, K.; VISVANATHAN, C. Direct contact membrane distillation for anaerobic effluent treatment. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 475, p. 330–339, 2015.

KHAYET, M. Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review). **Desalination**, [s.l.], v. 308, p.89-101, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.010>.

KHAYET, M; MATSUURA, T. Introduction to Membrane Distillation. **Membrane Distillation**, [s.l.], p.1-16, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-53126-1.10001-6>.

KHAYET, M; MATSUURA, T. Membranes Used in MD and Design. **Membrane Distillation**, [s.l.], p.17-40, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-53126-1.10002-8>.

KIM, S; LEE, D; CHO, J. Application of direct contact membrane distillation process to treat anaerobic digestate. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 511, p.20-28, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.038>.

KOH, J.; HAUSER, P. Dyeing with Disperse Dyes, Textile Dyeing. (Ed.), ISBN:978-953-307-565-5, **InTech**, 2011.

LAGANÀ, F; BARBIERI, G; DRIOLI, E. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 166, n. 1, p.1-11, 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(99\)00234-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(99)00234-3).

LAQBAQBI, M.; GARCÍA-PAYO, M. C.; KHAYET, M.; EL KHARRAZ, J.; CHAOUCH, M. Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, 209, 815–825, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.031>.

LAWSON, K. W.; LLOYD, D R. Membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 124, n. 1, p.1-25, 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(96\)00236-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(96)00236-0).

LEE, H; HE, F; SONG, L. Desalination with a cascade of cross-flow hollow fiber membrane distillation devices integrated with a heat exchanger. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 57, n. 7, p.1780-1795, 19 out. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.12409>.

LEE, J. G.; JEONG, S.; ALSAADI, A. S.; GHAFFOUR, N. Influence of high range of mass transfer coefficient and convection heat transfer on direct contact membrane distillation performance. **Desalination**, [s. l.],

v. 426, p. 127–134, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.034>.

LEE, J.; ALSAADI, A. S.; GHAF FOUR, N. Multi-stage air gap membrane distillation reversal for hot impaired quality water treatment: Concept and simulation study. **Desalination**, [s.l.], v. 450, p.1-11,2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.020>.

LONG, R.; LAI, X.; LIU, Z.; LIU, W. Direct contact membrane distillation system for waste heat recovery: Modelling and multi-objective optimization. **Energy**, [s.l.], v. 148, p.1060-1068, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.027>.

LOPES, T M. N. **Caracterização experimental de um dessalinizador de água por membrana polimérica**. 2018. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10024868.pdf>>. Acesso em: 03 mar. 2018.

LUO, A; LIOR, N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation. **Desalination**, [s.l.], v. 419, p.88-100, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.020>.

MANAWI, Y. M.; KHRAISHEH, M. A. M. M.; FARD, A. K.; BENYAHIA, F.; ADHAM, S. A predictive model for the assessment of the temperature polarization effect in direct contact membrane distillation desalination of high salinity feed. **Desalination**, [s. l.], v. 341, n. 1, p. 38–49, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.028>.

MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; YOURAVONG, W.; KHONGNAKORN, W.; LERTWITTAYANON, K. Performance evaluation of novel PVDF–Cloisite 15A hollow fiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 48, p.38011-38020, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra00182j>.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 8º Ed. **John Wiley & Sons Inc:** Estados Unidos, 2013. 757p.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, George C. Applied statistics and probability for engineers. 4º Ed. **John Wiley & Sons Inc:** Estados Unidos, 2007.

MOTTA, A. R. P.; MORAIS, J. T. G.; OLIVEIRA-ESQUERRE, K. P.; KIPERSTOK, A. O fouling no tratamento de águas e efluentes através de processos de membranas: o estado-da-arte em estudos do fenômeno e tecnologias e estratégias para superação do problema. **I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental - I COBESA**, [s. l.], p. 5, 2010.

OZBEY-UNAL, B.; IMER, D. Y.; KESKINLER, B.; KOYUNCU, I. Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation. **Desalination**, [s. l.], v. 433, n. January, p. 141–150, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.033>.

PANTOJA, C E. **Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e projeto hierárquico de processo**. 2015. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

PEISINO, A L. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PICCOLI, H.H. **Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão**. Dissertação (Mestrado). Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

QUADROS, S S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 2005. 110 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RAMLOW, H. **Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil**. 2018. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; BIERHALZ, A. C. K.; MARANGONI, C. Dye synthetic solution treatment by direct contact membrane distillation using commercial membranes. **Environmental Technology**, [s.l.], p.1-13. 2018. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2018.1561758>.

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**, [s. l.], v. 76, n. 10, p. 2565–2579, 2017.

REZAEI, M.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD V, J. H.; DUKE, M. C.; MATSUURA, T.; SAMHABER, W. M. Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 329–352, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.058>.

SAFFARINI, R. B.; SUMMERS, E. K.; ARAFAT, H. A.; LIENHARD V, J. H. Technical evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation systems. **Desalination**, [s. l.], v. 286, p. 332–341, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.044>.

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

SERGINA, L., **Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração**. Tese (Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SHIM, W. G.; HE, K.; GRAY, S.; MOON, I. S. Solar energy assisted direct contact membrane distillation (DCMD) process for seawater desalination. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 143, p. 94–104, 2015. Coppe/ufrrj. [s. l.], 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.028>.

SILVA, R P.; FREITAS, K S.; NOVA, S P. V. Adsorção de corantes têxteis utilizando a estrutura metal-orgânica [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n obtida por síntese eletroquímica. **Acta Brasiliensis**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.11-14, 1970. <http://dx.doi.org/10.22571/2526-433865>.

SWAMINATHAN, J.; CHUNG, H. W.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD, J. H. Simple method for balancing direct contact membrane distillation. **Desalination**, [s. l.], v. 383, p. 53–59, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.014>.

THOMAS, N.; SREEDHAR, N.; AL-KETAN, O.; ROWSHAN, R.; ABU AL-RUB, R. K.; ARAFAT, H. 3D printed triply periodic minimal surfaces as spacers for enhanced heat and mass transfer in membrane distillation. **Desalination**, [s. l.], v. 443, n. May, p. 256–271, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.06.009>.

TIJING, L. D.; WOO, Y. C.; CHOI, J. S.; LEE, S.; KIM, S. H.; SHON, H. K. Fouling and its control in membrane distillation-A review. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 475, p. 215–244, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.042>.

ULLAH, R.; KHRAISHEH, M.; ESTEVES, R. J.; MCLESKEY, J. T.; ALGHOUTI, M.; GAD-EL-HAK, M.; VAHEDI TAFRESHI, H. Energy efficiency of direct contact membrane distillation. **Desalination**, [s. l.], v. 433, n. January, p. 56–67, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.025>.

UN WATER. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos: Soluções baseadas na Natureza para a gestão da água. 2018** [s.l: s.n.].

UNITED NATIONS. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos: Águas residuais, o recurso inexplorado. 2017** [s.l.: s.n.

VIDART, J. M. M. **Imulação da difusão de corantes reativos em fibras de algodão.** 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sp, 2013.

WANG, X; ZHANG, L; YANG, H. Feasibility research of potable water production via solar-heated hollow fiber membrane distillation system. **Desalination**, [s.l.], v. 247, n. 1-3, p.403-411, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.008>.

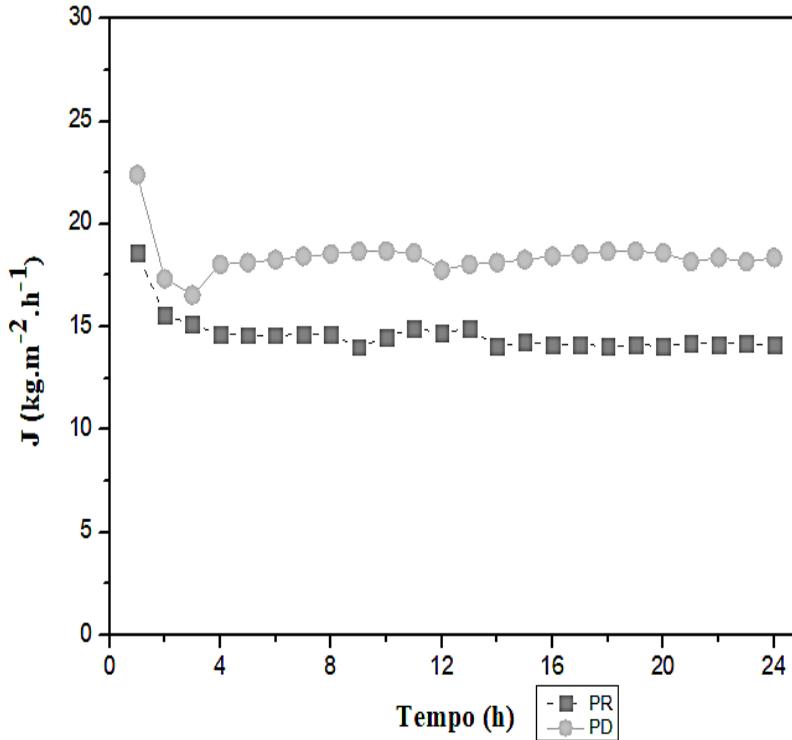
WEILER, D. K. **Caracterização e otimização do reuso de águas da indústria têxtil.** 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

Yuan Y., Lee T.R. Contact Angle and Wetting Properties. Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences, vol 51. p. 3–34. Springer, Berlin, 2013.

ZHANG, H; LI, B; SUN. SiO₂ -PDMS-PVDF hollow fiber membrane with high flux for vacuum membrane distillation. **Desalination**, [s.l.], v. 429, p.33-43, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.004>.

ZUO, G.; WANG, R.; FIELD, R.; FANE, A. G. Energy efficiency evaluation and economic analyses of direct contact membrane distillation system using Aspen Plus. **Desalination**, [s. l.], v. 283, p. 237–244, 2011.

APÊNDICE A – Fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) do processo de DMCD para os corantes preto reativo e disperso com 24 horas de duração.



APÊNDICE B – Análise de Variância (ANOVA) para os corantes preto reativo e preto disperso.

Quadro 1- Análise de Variância para o corante preto reativo.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Fcal	p
(1)Va (L)	149,313	1	149,313	4,81623	0,052923
Va (Q)	48,213	1	48,213	1,55516	0,240792
(2)Vp (L)	273,904	1	273,904	8,83505	0,013989
Vp (Q)	453,391	1	453,391	14,62456	0,003350
(3)Ta (L)	1105,862	1	1105,862	35,67066	0,000137
Ta (Q)	8,587	1	8,587	0,27698	0,610164
Va, Vp	155,761	1	155,761	5,02423	0,048881
Va,Ta	18,301	1	18,301	0,59032	0,460053
Vp,Ta	2,531	1	2,531	0,08165	0,780908
Erro	310,020	10	31,002		
Total	3037,770	19			

R²=0,89794

Ftabelado= 4,17

Quadro 2- Análise de Variância para o corante preto disperso.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Fcal	p
(1)Va (L)	12,264	1	12,264	1,405 9	0,274418
Va (Q)	52,590	1	52,590	6,028 8	0,043762
(2)Vp (L)	519,286	1	519,28 6	59,52 93	0,000115
Vp (Q)	83,425	1	83,425	9,563 6	0,017505
(3)Ta (L)	1251,841	1	1251,8 41	143,5 070	0,000006
Ta (Q)	4,175	1	4,175	0,478 6	0,511362
Va, Vp	0,405	1	0,405	0,046 4	0,835544
Va, Ta	0,180	1	0,180	0,020 6	0,889827
Vp, Ta	85,805	1	85,805	9,836 4	0,016464
Erro	61,062	7	8,723		
Total	2040,195	16			

$R^2=0,97007$

Ftabelado= 4,17

APÊNDICE C – Gráficos dos resíduos para o corante preto reativo e disperso.

Figura 1- Gráfico dos resíduos para o corante preto reativo.

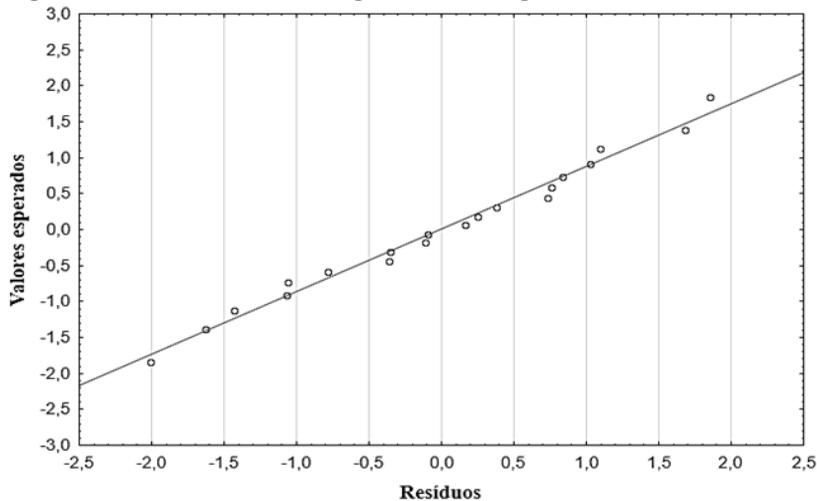
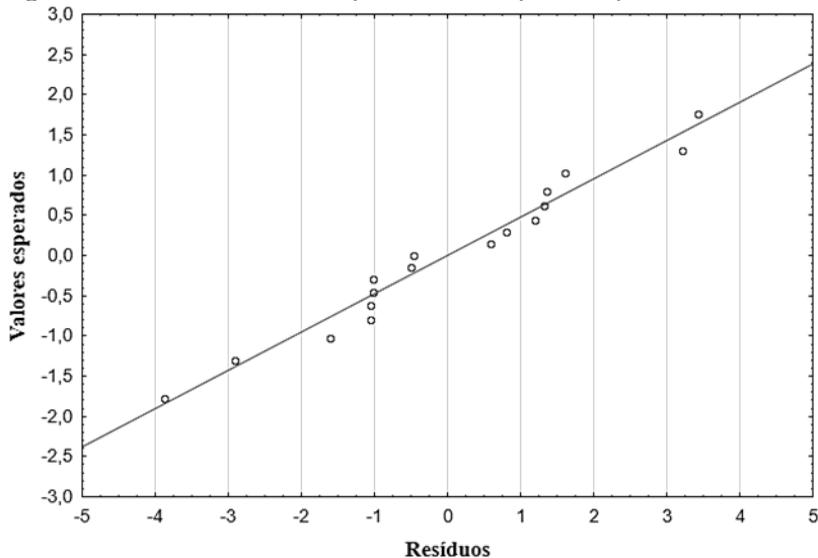


Figura 2- Gráfico dos resíduos para o corante preto disperso.



APÊNDICE D – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD dos PR e PD

Figura 1- Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes PR e da região ótima, (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 15.

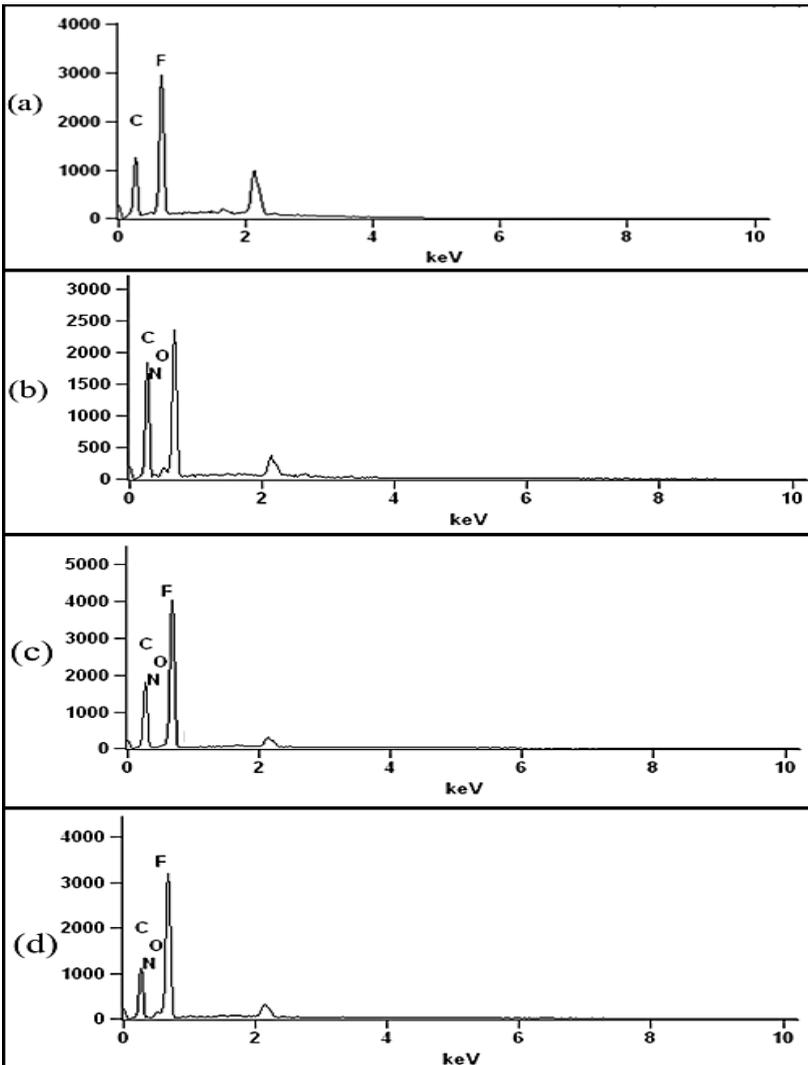


Figura 2- Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas contaminadas de PTFE após os experimentos do processo de DMCD utilizando os corantes PD e da região ótima, (b) experimento 4, (c) 8 e (d) 14.

