



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Carlos Magno Tolentino Filho

**Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no
desempenho do processo de destilação por membranas**

FLORIANÓPOLIS

2019

Carlos Magno Tolentino Filho

Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Miguel Angelo Granato

Florianópolis

2019

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

Tolentino Filho, Carlos Magno

Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas / Carlos Magno Tolentino Filho ; orientadora, Cintia Marangoni, coorientador, Miguel Angelo Granato, 2019.

122 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. Destilação por membranas. 3. Efluente têxtil. 4. Tingimento. I. Marangoni, Cintia. II. Granato, Miguel Angelo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Carlos Magno Tolentino Filho

Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof^a. Dr^a. Cintia Marangoni
Orientadora

Florianópolis, 11 de setembro de 2019.

Este trabalho é dedicado a meu Deus, que me faz acreditar que tudo posso!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela oportunidade de trilhar este caminho e por me proporcionar saúde e coragem para concluir este trabalho.

À minha família, principalmente à minha mãe, que esteve sempre presente, me apoiando, me confortando e sendo meu porto seguro nos momentos difíceis.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Cintia Marangoni, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Miguel Angelo Granato, pela confiança, pelo apoio e pelos conhecimentos compartilhados.

Às colegas, Heloísa e Regilene, que foram sempre solícitas para esclarecer dúvidas e me ajudar no que fosse preciso durante este trajeto.

À minha parceira de pesquisa, Carolina Cavalcanti, por todo apoio, dedicação, conforto e ajuda em todos os momentos nestes dois anos. Carol, você foi essencial para a realização deste projeto. Meu eterno agradecimento!

Ao Henrique e à Liliana, pela receptividade em Blumenau e por serem tão prestativos.

À Camila, Dany e Vanessa, amigas que o mestrado me deu e que eu serei eternamente grato pelo companheirismo, pela ajuda durante este trajeto e por tanto apoio em todos momentos de medo e desespero.

À Deisy, pela recepção e toda ajuda concedida em nosso lar.

A todos meus amigos e colegas do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), pelos conhecimentos compartilhados e pelos momentos de descontração na copa.

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

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos pelos equipamentos e espaços cedidos para realização das análises. E, em especial, ao Leandro, pelo empenho, disposição e ajuda.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis e Campus Blumenau, pela estrutura e todo suporte necessário para realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo à pesquisa e pelo financiamento deste trabalho - Código de Financiamento 001.

Por fim, a todos aqueles que torceram por mim e estão de alguma forma presentes em minha vida, minha sincera gratidão.

Ninguém vence sozinho, nem no campo, nem na vida.
(Papa Francisco, 2014)

RESUMO

No presente trabalho, corantes e produtos químicos auxiliares empregados no tingimento de fibras têxteis foram avaliados para identificar a influência da composição de águas residuais de tingimento no desempenho do processo de destilação por membrana por contato direto. A membrana utilizada foi a de politetrafluoretileno (PTFE) e as condições operacionais do processo de destilação foram vazão de alimentação de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, vazão de permeado de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizadas soluções sintéticas com dois tipos de corantes: Preto Reativo (PR) e o Preto Disperso (PD), variando-se a concentração dos mesmos e também considerando os produtos auxiliares utilizados no tingimento de tecidos de algodão e de poliéster. Os auxiliares estudados foram sulfato de sódio, carbonato de sódio (barrilha), ácido fórmico, detergente e dispersante, sendo selecionados com base no tipo de corante utilizado. Águas residuais reais dos banhos de tingimento realizados em bancada também foram utilizadas para análise. Os resultados obtidos a partir da variação de concentração de corantes mostraram uma diminuição do fluxo de permeado à medida que a concentração de soluto aumenta. Esta redução foi mais acentuada para o corante PD, que obteve queda de 66% no fluxo enquanto para o PR foi de 37%, ambos quando considerada a variação de concentração de 0 para 3000 mg.L^{-1} . Observou-se que as características físico-químicas dos corantes influenciam no processo e que o fenômeno de *fouling* foi mais pronunciado com o PD, conforme ficou evidenciado pelas caracterizações das membranas. Para a rejeição de cor, resultados acima de 98% foram obtidos com ambos os corantes. Os auxiliares foram então avaliados em misturas água-auxiliar e água-auxiliar-corante e comparados com a mistura sintética de água e corante. Os sais (sulfato de sódio e barrilha) demonstraram interferir pouco no processo de destilação por membranas e apresentaram rejeição de 100%. O ácido fórmico atravessou os poros da membrana devido à sua alta volatilidade, apresentando rejeição de apenas 66% e deteriorando a qualidade do permeado. O detergente e dispersante provocaram o total molhamento da membrana, causado pelas atrações hidrofóbica-hidrofóbica que ocorrem entre o surfactante e a membrana e também pelas características iônicas desses auxiliares. Por fim, as águas residuais reais do banho de tingimento foram testadas e o desempenho da destilação por membranas não foi efetivo devido à presença de surfactantes, que interferem na característica hidrofóbica da membrana, prejudicando o processo. Sendo assim, este trabalho mostrou que quanto maior a concentração de corantes, menor será o fluxo de permeado, sendo as características dos corantes diretamente ligadas aos valores de fluxos obtidos. E que os auxiliares influenciam no processo de DM, sendo o surfactante responsável por provocar o molhamento da membrana. No caso do ácido fórmico, o reaproveitamento localizado da solução obtida com a presença deste auxiliar pode ser uma alternativa para composição de novos banhos de tingimento, reutilizando assim a água que seria descartada.

Palavras-chave: Auxiliares. Corantes. Destilação por membranas. Efluente têxtil. Surfactantes. Tingimento.

ABSTRACT

In the present work, dyes and chemical auxiliaries employed in dyeing textile fibers were evaluated to identify the influence of dyeing wastewater composition on the performance of the direct contact membrane distillation process. The membrane used was polytetrafluoroethylene (PTFE). The operating conditions of the distillation process were feed rate at 1.5 L min^{-1} , permeate rate at 0.5 L min^{-1} and temperature at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Synthetic solutions were made with two types of dyes: Reactive Black (RB) and Disperse Black (DB), varying their concentration and also considering the auxiliary products used in dyeing cotton and polyester fabrics. The auxiliaries studied were sodium sulfate, soda ash, formic acid, detergent and dispersant. They were selected based on the type of dye used. Real wastewater from the dyeing baths performed on laboratory were also used for analysis. Results from dye concentration variation showed a decrease in permeate flux as the dye concentration increased. This reduction was more pronounced for the DB dye, which had a drop of 66% in flux while for the RB it was 37%, both when considering the concentration range from 0 to 3000 mg L^{-1} . It was observed that the physicochemical characteristics of the dyes influence the process and that the fouling phenomenon was more pronounced with the DB, as evidenced by the membrane characterization. For color rejection, results above 98% were obtained with both dyes. The auxiliaries were then evaluated in water-auxiliary and water-auxiliary-dye mixtures and compared to the synthetic mixture of water and dye. The salts (sodium sulfate and soda ash) showed little interference in the membrane distillation process and have 100% of rejection. Formic acid has crossed the membrane pores due to its high volatility, rejecting only 66% and deteriorating permeate quality. The detergent and dispersant caused the total membrane wetting, caused by the hydrophobic-hydrophobic attractions that occur between the surfactant and the membrane and also by the ionic characteristics of these auxiliaries. Finally, the actual wastewater from the dyeing bath was tested and the performance of membrane distillation was not effective due to the presence of surfactants, and the performance of membrane distillation was not effective due to the presence of surfactants, which interfere in the hydrophobic characteristic of the membrane, impairing the process. Thus, this work showed that the higher the dye concentration, the lower the permeate flux, being the characteristics of the dyes directly linked to the obtained flux values. And that the auxiliaries influence the process of DM, being the surfactant responsible for causing the wetting of the membrane. In the case of formic acid, localized reuse of the solution obtained with the presence of this auxiliary may be an alternative for the composition of new dyeing baths, thus reusing the water that would be discarded.

Keywords: Auxiliaries. Dyeing. Dyes. Membrane distillation. Textile effluent. Surfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do consumo de água em L/1000 kg de produto nos diferentes processos da indústria têxtil.....	20
Figura 2 – Ilustração do processo de DM	29
Figura 3 – Esquema das configurações de DM.....	30
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de membranas sintéticas	32
Figura 5 – Representação de uma gota de líquido em uma superfície sólida com suas tensões e ângulo de contato	35
Figura 6 – Representação esquemática de uma molécula de surfactante.....	41
Figura 7 – Representação esquemática do molhamento da membrana.....	42
Figura 8 – Fotografia da unidade de DM.....	49
Figura 9 – Ilustração da unidade de DMCD	52
Figura 10 – Etapas do processo de tingimento com corante PR.....	55
Figura 11 – Etapas do processo de tingimento com corante PD.....	55
Figura 12 – Perfil do fluxo de permeado em função do tempo em diferentes concentrações do corante PR.....	61
Figura 13 – Fluxo de permeado final em função da concentração de alimentação para corante PR	63
Figura 14 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com concentrações de PR de (a) 50 mg·L ⁻¹ , (b) 500 mg·L ⁻¹ , (c) 800 mg·L ⁻¹ e (d) 3.000 mg·L ⁻¹ na solução de alimentação.....	65
Figura 15 – Imagem de MEV da membrana intacta	66
Figura 16 – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação com concentrações de corante PR de (b) 0 mg·L ⁻¹ , (c) 50 mg·L ⁻¹ , (d) 100 mg·L ⁻¹ , (e) 500 mg·L ⁻¹ , (f) 800 mg·L ⁻¹ , (g) 1.000 mg·L ⁻¹ e (h) 3.000 mg·L ⁻¹	67
Figura 17 – Perfil do fluxo de permeado em função do tempo em diferentes concentrações do corante PD	69
Figura 18 – Fluxo de permeado final em função da concentração de alimentação para corante PD	70
Figura 19 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com concentrações de PD na solução de alimentação de (a) 50 mg·L ⁻¹ , (b) 350 mg·L ⁻¹ , (c) 500 mg·L ⁻¹ e (d) 3.000 mg·L ⁻¹	72

Figura 20 – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação com concentrações de corante PD de (b) 0 mg·L ⁻¹ , (c) 50 mg·L ⁻¹ , (d) 100 mg·L ⁻¹ , (e) 350 mg·L ⁻¹ , (f) 500 mg·L ⁻¹ , (g) 1.000 mg·L ⁻¹ e (h) 3.000 mg·L ⁻¹ .	73
Figura 21 – Fluxo de permeado final para soluções com água, barrilha, PR e barrilha e PR...	77
Figura 22 – Fluxo de permeado final para soluções com água, sulfato de sódio, PR e sulfato de sódio e PR.....	78
Figura 23 – Análise estatística dos fluxos das soluções de carbonato de sódio e sulfato de sódio com e sem corante.....	79
Figura 24 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções aquosas com (a) barrilha, (b) barrilha e corante PR, (c) sulfato de sódio e (d) sulfato de sódio e corante PR.....	81
Figura 25 – Fluxo de permeado final para soluções com água, ácido fórmico, PD e ácido fórmico e PD.....	83
Figura 26 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções aquosas com (a) ácido fórmico e (b) ácido fórmico e corante PD.....	85
Figura 27 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções sintéticas de (a) detergente, (b) detergente e corante PR, (c) dispersante e (d) dispersante e corante PD.....	89
Figura 28 – Fotografia da membrana (a) após DM com solução de água e surfactante e (b) após a DM com solução de água e corante PR.....	90
Figura 29 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento (a) de algodão e (b) de poliéster	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de corantes segundo sua aplicação.....	23
Tabela 2 – Auxiliares de tingimento mais utilizados na indústria têxtil.....	26
Tabela 3 – Principais características das membranas poliméricas.....	33
Tabela 4 – Propriedades da membrana virgem de PTFE (FGLP09050)	47
Tabela 5 – Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DM.....	48
Tabela 6 – Dados dos banhos de tingimento realizados	48
Tabela 7 – Dados dos equipamentos/ <i>software</i> utilizados nas análises do presente trabalho	50
Tabela 8 – Concentrações de corante nas soluções sintéticas de alimentação estudadas no presente trabalho	53
Tabela 9 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com diferentes concentrações de PR na solução de alimentação	65
Tabela 10 – Ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas com diferentes concentrações de PR.....	68
Tabela 11 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com diferentes concentrações de PD na solução de alimentação	71
Tabela 12 – Ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas com diferentes concentrações de PD	74
Tabela 13 – Taxa de decaimento do fluxo de permeado entre o PR e PD frente à diferentes concentrações dos corantes	75
Tabela 14 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções de sais.....	80
Tabela 15 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento	81
Tabela 16 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento	84
Tabela 17 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento	85
Tabela 18 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento	88
Tabela 19 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento	91

Tabela 20 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento	93
Tabela 21 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento	95
Tabela 22 – Tabela dos Dados de Espessura e Ângulo de Contato das Membranas	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMC	Concentração Micelar Crítica
DM	Destilação por Membrana
DMCD	Destilação por Membrana por Contato Direto
DMGA	Destilação por Membrana com Gás de Arraste
DMLA	Destilação por Membrana com Lacuna de Ar
DMV	Destilação por Membrana a Vácuo
EDX	Espectroscopia de Dispersão de energia de raios-X
FTIR	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
LEP	<i>Liquid Entry Pressure</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PE	Polietileno
PD	Preto Disperso
PP	Polipropileno
PR	Preto Reativo
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Latino

A	Área efetiva da membrana	(m ²)
C	Concentração	(kg·m ⁻³)
J	Fluxo de permeado	(kg·h ⁻¹ ·m ⁻²)
M	Massa	(kg)
MM	Massa molar	(kg·kmol ⁻¹)
P	Pressão de vapor	(mmHg)
R	Rejeição de cor	(%)
T	Temperatura	(K)
t	tempo	(h)
x	Fração molar	

Alfabeto Grego

θ	Ângulo de contato	(rad)
ρ	Massa específica	(kg·m ⁻³)
γ	Tensão superficial do líquido	(N·m ⁻¹)

Subscritos e Sobrescritos

a	Alimentação
i	Valor inicial
final	Valor final
lv	Líquido-vapor
médio	Valor médio
p	Permeado
sl	Sólido-líquido
sv	Sólido-vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	19
2.1.1	Tingimento Têxtil	21
2.1.2	A Natureza dos Componentes do Tingimento Têxtil	22
2.1.2.1	Corantes	22
2.1.2.1.1	<i>Corante Reativo.....</i>	<i>24</i>
2.1.2.1.2	<i>Corante Disperso.....</i>	<i>24</i>
2.1.2.2	Auxiliares Têxteis.....	25
2.1.3	Geração e Tratamento de Águas Residuais Têxteis	27
2.2	PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA	28
2.2.1	Tipos de Configurações da DM	29
2.2.2	Membranas.....	31
2.2.2.1	Classificação das membranas	31
2.2.2.2	Materiais das membranas	32
2.2.2.3	Características das membranas	33
2.2.2.3.1	<i>Porosidade</i>	<i>33</i>
2.2.2.3.2	<i>Diâmetro médio dos poros</i>	<i>34</i>
2.2.2.3.3	<i>Espessura</i>	<i>34</i>
2.2.2.3.4	<i>Hidrofobicidade</i>	<i>34</i>
2.2.2.4	Módulos de membranas.....	35
2.2.3	Fenômenos de transferência envolvidos na DM	36
2.2.3.1	Equilíbrio líquido-vapor	36

2.2.3.2	Transferência de calor e massa	37
2.2.4	Fenômenos que podem afetar o desempenho na DM.....	38
2.2.4.1	Polarização por concentração e por temperatura	38
2.2.4.2	<i>Fouling</i>	39
2.2.4.3	Molhamento	40
2.2.5	Condições Operacionais	42
2.2.5.1	Temperatura de alimentação e permeado	42
2.2.5.2	Vazão de alimentação e permeado	43
2.2.5.3	Concentração de alimentação	43
2.2.5.4	Composição da solução de alimentação	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS	47
3.1.1	Membranas.....	47
3.1.2	Corantes.....	47
3.1.3	Componentes do banho de tingimento.....	48
3.1.4	Unidade Experimental de DM.....	49
3.1.5	Equipamentos/<i>software</i> utilizados	50
3.2	MÉTODOS	51
3.2.1	Experimentos de DM.....	51
3.2.2	Avaliação de misturas multicomponentes e da variação da concentração de corantes.....	53
3.2.3	Tingimento	54
3.2.4	Caracterização das membranas	56
3.2.4.1	Espessura	56
3.2.4.2	Ângulo de contato.....	56
3.2.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
3.2.4.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	57

3.2.5	Caracterização das soluções.....	57
3.2.5.1	Teor de Corante	57
3.2.5.2	Teor de Barrilha (Na_2CO_3)	58
3.2.5.3	Teor de Sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	58
3.2.5.4	Teor de Surfactantes (Detergente/Dispersante).....	59
3.2.5.5	Teor de Ácido Fórmico.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES	60
4.1.1	Corante Reativo (PR)	60
4.1.1.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Cor.....	60
4.1.1.2	Caracterização das Membranas	64
4.1.2	Corante Disperso (PD)	68
4.1.2.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Cor.....	68
4.1.2.2	Caracterização das Membranas	71
4.1.3	Comparação entre as classes de corantes	74
4.2	MISTURAS MULTICOMPONENTES.....	76
4.2.1	Soluções com sais (sulfato de sódio e barrilha)	76
4.2.1.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos.....	76
4.2.1.2	Caracterização das Membranas	80
4.2.2	Soluções com ácido fórmico	82
4.2.2.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos.....	82
4.2.2.2	Caracterização das Membranas	84
4.2.3	Soluções com surfactantes (detergente e dispersante).....	86
4.2.3.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos.....	86
4.2.3.2	Caracterização das Membranas	87
4.2.4	Soluções residuais dos banhos de tingimentos	91
4.2.4.1	Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos.....	91

4.2.4.2	Caracterização das Membranas	93
5	CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – Curvas de calibração	107
	APÊNDICE B – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas utilizadas no processo de DM com solução de alimentação contendo as seguintes concentrações de corante PR: (b) 50 mg·L⁻¹, (c) 500 mg·L⁻¹, (d) 800 mg·L⁻¹ e (e) 3000 mg·L⁻¹	109
	APÊNDICE C – Espectros de EDX das membranas utilizadas no processo de DM com solução de alimentação contendo as seguintes concentrações de corante PD: (a) 50 mg·L⁻¹, (b) 350 mg·L⁻¹, (c) 500 mg·L⁻¹ e (d) 3000 mg·L⁻¹	111
	APÊNDICE D – Espectros de EDX de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação contendo (a) barrilha, (b) barrilha e corante PR, (c) sulfato de sódio, (d) sulfato de sódio e corante PR, (e) ácido fórmico, (f) ácido fórmico e corante PD, (g) banho de tingimento de algodão, (h) banho de tingimento de poliéster, (i) detergente, (j) detergente e corante PR, (k) dispersante, (l) dispersante e corante PD	112
	APÊNDICE E – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação contendo (b) barrilha, (c) barrilha e corante PR, (d) sulfato de sódio, (e) sulfato de sódio e corante PR, (f) ácido fórmico, (g) ácido fórmico e corante PD, (h) banho de tingimento de algodão, (i) banho de tingimento de poliéster, (j) detergente, (k) detergente e corante PR, (l) dispersante, (m) dispersante e corante PD.	116

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água doce e o consumo excessivo deste insumo têm sido considerados sérios desafios nas últimas décadas. Vários fatores contribuintes, como o aumento da população, a melhoria dos padrões de vida, o crescimento do setor agrícola e a industrialização, têm ameaçado reduzir ainda mais o nível da água e têm dado origem a uma crise hídrica (BINIAZ *et al.*, 2019).

Segundo Dilaver *et al.* (2018), sob um cenário de crescimento econômico médio, o consumo industrial global de água aumentaria 1,8 vezes, de 800 bilhões de m³ em 2009 para 1500 bilhões de m³ em 2030. O uso de águas residuais tratadas para reduzir o consumo de água limpa e minimizar a quantidade de efluentes gerada desponta então como uma solução devido aos limitados recursos hídricos, especialmente nas indústrias de alto consumo de água, como as de alimentos, têxtil, aço, celulose, papel e química.

A indústria têxtil é uma grande indústria global que gera quantidades significativas de águas residuais. É também uma das cadeias industriais mais longas e mais complicadas, tornando o tratamento de águas residuais e a eficiência de recursos uma tarefa difícil. A complexidade é devida à variedade de materiais e processos utilizados (DOW *et al.*, 2017).

A água na indústria têxtil é usada em grandes quantidades em etapas como tingimento e lavagem. Segundo Hussain e Wahab (2018), estima-se que seu consumo esteja na faixa de 100 a 180 litros por quilo de produto tingido. Os efluentes produzidos normalmente contêm matéria orgânica, produtos derivados de agentes fixadores, detergentes, corantes e sais (AMAR *et al.*, 2009). Portanto, o estudo de tecnologias para o tratamento destes efluentes é essencial para recuperação de águas residuais e para evitar uma maior poluição de corpos hídricos.

Entre diversas técnicas de tratamento de águas residuais, o processo de separação por membrana tornou-se interessante devido aos potenciais benefícios associados a essa tecnologia. Geralmente, em uma membrana, algumas substâncias particulares são seletivamente permitidas atravessá-la, enquanto outras são retidas (fase de retentado). Os compostos permeantes atravessam a membrana com base em uma força motriz como um gradiente de pressão, de concentração, de temperatura ou elétrico. Este fenômeno emerge das características da membrana (tamanho e formato dos poros), características da superfície da

membrana (porosidade, carga/hidrofobicidade) e configuração da membrana (geometria, dimensões). De acordo com a literatura, entre todos os processos de membrana, a Destilação por Membrana (DM) tem sido capaz de tratar águas com um nível extremamente alto de salinidade e contaminantes perigosos (BINIAZ *et al.*, 2019).

O processo de DM possui vantagens exclusivas sobre os processos de membrana acionados por pressão, bem como métodos biológicos convencionais. Por exemplo, a DM pode utilizar o calor residual industrial sem exigir aquecimento adicional, diminuindo significativamente o consumo de energia durante a operação já que as águas residuais descarregadas da indústria têxtil geralmente mantêm uma temperatura de 70-80 °C. Além disso, assim como outras tecnologias de separação por membranas, a DM também tem vantagens como alta eficiência, simplicidade, facilidade de alteração da escala do processo e, o mais importante, tem um alto potencial para recuperação de águas residuais (LI *et al.*, 2018).

Dentre as configurações possíveis do processo de DM, a Destilação por Membrana por Contato Direto (DMCD) desponta como a configuração mais simples e de mais fácil aplicabilidade. Estas características a tornam altamente eficiente na obtenção de altos fluxos de permeado (BOUBAKRI *et al.*, 2017).

Segundo Ramlow *et al.* (2018), apesar da DMCD ter demonstrado alto potencial de aplicabilidade, o seu estudo aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis ainda tem sido limitado a poucas publicações acadêmicas. Atualmente, a maioria das pesquisas de DMCD são ainda focadas no tratamento de águas salinas (dessalinização). Os estudos considerando a recuperação de águas residuais têxteis utilizam, em sua maioria, apenas soluções sintéticas com água e corante.

Para permitir que esta tecnologia seja difundida industrialmente, é necessário avaliar a influência da composição dos efluentes reais da indústria. É imprescindível entender o comportamento do processo em relação a corantes e produtos auxiliares de um banho de tingimento. Também, uma característica marcante na indústria têxtil é a variabilidade de composição de um banho de tingimento e conseqüentemente das águas residuais geradas. Diferentes concentrações de corantes são obtidas e este é um fator também pouco explorado em relação ao desempenho do processo de destilação por membranas.

Para este estudo, foram empregadas soluções sintéticas com dois tipos de corantes: Preto Reativo (PR) e o Preto Disperso (PD). Estas são as classes de corante mais utilizadas nas indústrias da região do Vale do Itajaí – polo do setor têxtil. Estas soluções foram avaliadas

variando-se a concentração dos corantes e também considerando os produtos auxiliares utilizados no tingimento de tecidos de algodão e de poliéster. Foram também realizados banhos de tingimento, dos quais foram gerados efluentes têxteis contendo corante e produtos auxiliares.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) do departamento de Engenharia Têxtil (DET) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus Blumenau. As análises para caracterização das membranas foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), na Central de Análises e no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi determinar a influência da composição de águas residuais de tingimento de algodão e de poliéster no desempenho do processo de destilação por membranas por contato direto.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o efeito da variação da concentração do corante preto reativo e do preto disperso no fluxo de permeado e na rejeição de cor, bem como nas características da membrana;
- b) Comparar os resultados de variação de concentração de corante de diferentes classes, estabelecendo as possíveis diferenças;
- c) Determinar a influência individual de cada componente de um banho de tingimento de algodão e de poliéster em relação ao comportamento do processo de destilação e às características da membrana;

- d) Identificar possíveis interações entre os componentes das misturas multicomponentes sintéticas que afetem o desempenho do processo em relação a misturas binárias (água e corante);
- e) Comparar os resultados do processo de DCDM com misturas multicomponentes sintéticas e águas residuais reais de tingimento de algodão e poliéster.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil brasileira tem demonstrado alto potencial de crescimento no mercado mundial, sendo atualmente a quarta maior produtora de malhas do mundo. Além da produção, o setor têxtil é o segundo maior gerador de primeiros empregos no país e o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos). Atualmente são 1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões se adicionados os indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina (ABIT, 2019). A Região Sul ocupa o segundo lugar na classificação de produção da indústria têxtil no Brasil, com 30,8% da produção nacional e com o maior destaque para o estado de Santa Catarina (FEBRATEX, 2019). Ainda que o setor têxtil apresente números excelentes de benefícios para a economia brasileira, também é responsável pelo uso de grandes volumes de água, como também pelo descarte de materiais tóxicos no solo, no ar e na água (NETO *et al.*, 2019).

Segundo Milnitz e Luna (2017), a cadeia de suprimentos têxtil e de confecção se inicia com a etapa de fiação que pode ser definida como uma sucessão de operações por meio das quais se transforma uma massa de fibras têxteis, inicialmente desordenadas, em um conjunto de grande comprimento, cuja seção possui algumas dezenas de fibras mais ou menos orientadas e coesas mediante uma torção. As fibras são geralmente classificadas em dois grupos: naturais e químicas. As naturais incluem fibras de origem vegetal e de origem animal. As fibras químicas são divididas em dois grupos: as sintéticas, que incluem nylon, poliéster e acrílico e as artificiais, como viscose e acetato.

Após a etapa de fiação ocorre a tecelagem, onde os fios são entrelaçados longitudinalmente e transversalmente em ângulos retos, transformando-se em tecidos planos (SEN, 2008). Outra etapa que pode ocorrer é a malharia, na qual os fios formam laçadas que se entrelaçam, dando origem ao tecido de malha. A diferença entre estas duas etapas consiste na forma do entrelaçamento dos fios que compõem o tecido.

Diversos processos constituem o ramo do beneficiamento de produtos têxteis – alveijamento, tinturaria, estamparia, etc. – os quais conferem aos produtos a cor desejada,

determinado aspecto, toques específicos e outras características de acordo com o mercado a que se destinam (PEREIRA, 2009)

Na etapa de confecção, que encerra o processo produtivo têxtil, os tecidos são transformados em produtos para os consumidores finais. Nesta etapa ocorrem aplicações diversificadas de tecnologias e incorporação de acessórios às peças (SILVA, 2019).

As principais fontes de águas residuais geradas pela indústria têxtil originam-se nas etapas de preparação, tingimento e acabamento. Dada a grande variedade de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram águas residuais de grande complexidade química e diversidade que não são adequadamente tratadas (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Em um típico tingimento, cerca de 150 m³ de água são consumidos em média para cada kg de tecidos processados, acentuando assim o problema de escassez de água. Além disso, cerca de 20-25% dos compostos químicos produzidos globalmente são utilizados na indústria têxtil (YUSUF, 2018). Na Figura 1, um fluxograma apresenta as quantidades de água utilizadas nos principais processos têxteis.

Figura 1 – Fluxograma do consumo de água em L/1000 kg de produto nos diferentes processos da indústria têxtil



Fonte: Adaptado de Shaikh (2009)

A quantidade de água necessária para o processamento têxtil é grande e varia de fábrica para fábrica, dependendo da produção, processo, tipo de equipamento e corante do tecido. Quanto mais longas as cadeias de processamento, maior será a quantidade de água necessária. A maior parte da água é utilizada no tingimento de cada processo (SHAIKH, 2009).

A implementação da destilação por membranas após a etapa de tingimento na descarga da máquina seria então ideal para recuperar as grandes quantidades de águas residuais que são geradas nesta etapa e que contêm a maior quantidade de componentes poluentes.

2.1.1 Tingimento Têxtil

No processo de tingimento, o tecido é tingido com a cor desejada e requisitos definidos, considerando a solidez da cor. A partir deste processo, seguem os subprocessos de aplicação, fixação, enxágue e lavagem, nos quais diferentes tecnologias são aplicadas. No tingimento, o tecido é exposto ao corante apropriado e diferentes auxiliares são adicionados de acordo com a tecnologia escolhida (TOBLER-ROHR, 2011). Além do corante, os auxiliares têxteis empregados neste processo são umectantes, eletrólitos (NaCl ou Na_2SO_4), álcalis, ácidos, dispersantes, igualizantes, agentes antiqbradura, dependendo da natureza da fibra e do corante (QUADROS, 2005).

O processo de tingimento ocorre pela interação entre um corante e a fibra, bem como pelo movimento do corante na parte interna da fibra. Geralmente, um processo de tingimento envolve adsorção (transferência de corantes da solução aquosa para a superfície da fibra) e difusão (corantes difundidos na fibra). Além disso, o tingimento também pode envolver a precipitação de corantes dentro da fibra ou reação química com a fibra (corantes reativos). Para obter a qualidade necessária no tingimento, todos os fatores que podem influenciar o processo de tingimento devem ser controlados com precisão (SHANG, 2012). A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é realizada em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes, dependendo do tipo de corante e da fibra que será tingida (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Após o tingimento, ocorre o processo de lavagem para a eliminação do corante hidrolisado, pois 30 a 70% do corante se liga quimicamente à fibra, o restante hidrolisa no banho de tingimento. Neste processo são utilizados produtos químicos como detergentes com as mais variadas formulações (QUADROS, 2005).

A quantidade descartada de águas residuais e poluentes aumentou consideravelmente. Estima-se que, anualmente, 280.000 toneladas de corantes sejam lançadas em corpos de água receptores com 8000 tipos de corantes e 6.900 tipos de auxiliares químicos e sais ao redor do mundo (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015).

2.1.2 A Natureza dos Componentes do Tingimento Têxtil

A indústria têxtil tem um grande impacto não só na economia do país, mas também na qualidade de vida econômica e ambiental em muitas comunidades. O processamento têxtil gera vários tipos de fluxos de resíduos, incluindo efluentes de base aquosa, bem como emissões atmosféricas. A natureza dos resíduos gerados depende dos tipos de fibras e produtos químicos usados, do tipo de instalação têxtil e dos processos e tecnologias que estão sendo operados. Em quantidade, a geração de águas residuais é uma das principais fontes de poluição de uma fábrica têxtil, uma vez que os tratamentos realizados em materiais têxteis são essencialmente realizados em meio aquoso (SHUKLA, 2007).

2.1.2.1 Corantes

Os corantes podem ser definidos como substâncias que, quando aplicadas a um substrato, fornecem cor por um processo que altera, pelo menos temporariamente, qualquer estrutura cristalina das substâncias coloridas. Tais substâncias com considerável capacidade de coloração são amplamente empregadas nas indústrias têxteis. Estes produtos são classificados de acordo com sua aplicação e estrutura química e são compostos por um grupo de átomos conhecidos como cromóforos, responsáveis pela cor do corante, e pelos auxocromos, que são responsáveis pela fixação à fibra (CHEQUER *et al.*, 2013). Os cromóforos mais importantes são os grupos $-C=C-$, $-C=N-$, $-N=N-$, $-NO_2$ e $-NO$. No caso dos auxocromos, os grupos NH_2 , $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ se destacam.

As fibras naturais hidrofílicas, como o algodão, a lã, a seda etc., são tingidas com corantes hidrossolúveis, sendo a escolha dos corantes baseada nas características desejáveis

para as fibras específicas. Quando as fibras sintéticas hidrofóbicas foram introduzidas no mercado, estes corantes não podiam ser utilizados pela sua característica de afinidade com água. A busca por uma nova classe de corante então começou e resultou no desenvolvimento da classe de corantes "dispersos". Entre as fibras sintéticas, a principal área de interesse é o tingimento das fibras de poliéster (CLARK, 2011).

Os corantes reativos apresentam como característica a alta solubilidade em água e formam ligações covalentes entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outras classes. Os corantes diretos são capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals e a afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou pela dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. A classe dos ácidos corresponde a corantes de características aniônicas portadores de grupos sulfônicos, o que os tornam solúveis em água e efetivos para aplicações em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No caso dos dispersos, são insolúveis em água e o processo de tingimento normalmente ocorre na presença de agentes dispersantes com cadeias longas que estabilizam a suspensão do corante facilitando a interação corante-fibra. As respectivas aplicações de cada tipo de corante são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de corantes segundo sua aplicação

Classe de Corante	Celulose (algodão, viscose)	Proteína (lã, seda)	Poliéster	Nylon	Acrílico
Direto	**	*	-	*	-
Reativo	**	**	-	*	-
Enxofre	**	-	-	-	-
À tina	**	-	-	-	-
Disperso	-	-	**	*	**
Ácido	-	**	-	**	-
Básico	-	-	-	-	**

Fonte: Shang (2012)

** Ampla aplicação do corante no tingimento deste tipo de fibra

* Aplicação do corante em menor escala

- Sem aplicação prática

A composição química das fibras determina o melhor tipo de corante a ser aplicado durante o tingimento de têxteis, pois o corante é absorvido pela fibra como resultado das interações químicas ou físicas entre o corante e o substrato. A absorção do corante pela fibra

dependerá não apenas da natureza do corante e de sua constituição química, mas também da estrutura e morfologia da fibra (SHAMEY, 2013).

As fibras de algodão e poliéster estão entre as mais consumidas pelo setor têxtil na região do Vale do Itajaí - SC, onde este trabalho foi desenvolvido. Estas fibras são mais comumente tingidas com corantes reativos e dispersos, respectivamente (DOS SANTOS; DE AGUIAR; MARANGONI, 2015). Baseado nestes estudos e na cor preta observada em águas residuais de tanques de equalização de efluentes da indústria têxtil, foram selecionados corantes reativos e dispersos de cor preta para o presente trabalho.

2.1.2.1.1 Corante Reactivo

Como o próprio nome indica, os corantes reativos reagem quimicamente com a fibra formando ligações covalentes. Combinam facilidade de aplicação, tonalidades anteriormente inatingíveis e níveis muito altos de solidez (CLARK, 2011). Contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Alta solubilidade em água e uma maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes, devido à ligação covalente, são características deste grupo de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O corante reativo pode reagir com água em vez da celulose durante a etapa de tingimento, e esta reação do grupo reativo com a hidroxila da água é denominada hidrólise. Uma vez hidrolisado, o corante não consegue reagir com a fibra, o que diminui a fixação do corante no substrato, podendo o mesmo sair facilmente numa lavagem doméstica. Para reduzir este efeito, a temperatura e o tempo de tingimento devem ser controlados (LEWIS; BROADBENT; VO, 2008).

Segundo Farias (2017), 12% da produção mundial dos corantes sintéticos comercializados são provenientes de corantes reativos, pois são utilizados em larga escala para o tingimento de fibras de algodão.

2.1.2.1.2 Corante Disperso

Os corantes dispersos constituem uma classe de corantes de baixa solubilidade ou insolúveis em água aplicados em fibras hidrofóbicas, como as sintéticas, através de suspensão.

Possuem baixa solubilidade em água, mas interagem com as cadeias poliméricas das fibras por meio de forças de van der Waals. A aplicação é por esgotamento em banho a elevada temperatura (130 °C) e sob pressão. Nessas condições, a fibra torna-se menos cristalina e abre espaço para a difusão das moléculas do corante (CLARK, 2011). Agentes dispersantes são frequentemente utilizados no tingimento, pois estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe tem sido utilizada principalmente para o tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.1.2.2 Auxiliares Têxteis

O tingimento de fibras têxteis exige a utilização não só de corantes, mas também de vários produtos especiais conhecidos como auxiliares, que podem constituir uma parte integrante do processo de tingimento ou podem conduzir a melhorias das propriedades, tais como maior solidez e maior nível de coloração (FISCHER *et al.*, 2004). Um auxiliar têxtil pode ser definido como um produto químico que permite que uma operação de processamento na preparação, tingimento ou acabamento seja realizada de forma mais eficaz ou seja essencial para que um determinado efeito seja obtido (MEJIA MEZA, 2010).

Os auxiliares aumentam a eficiência dos processos e fornecem novos acabamentos aos produtos. Cada produto é utilizado com o intuito de atingir determinado objetivo. Por exemplo, o detergente possui o poder de molhamento, sendo um agente de penetração da água na fibra. Já os ácidos reduzem a carga negativa ou aumentam a carga positiva na fibra, o que permite que o ânion do corante entre na fibra. No caso dos *carries*, estes atuam como uma camada superficial da fibra, na qual o corante pode se dissolver, facilitando o contato da fibra com a solução e aumentando o tingimento. Os sequestrantes podem ser usados na remoção de sabões de têxteis e de manchas (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008). Na Tabela 2 são apresentados os auxiliares de tingimento mais utilizados na indústria têxtil e suas principais funções.

Tabela 2 – Auxiliares de tingimento mais utilizados na indústria têxtil

Produto Auxiliar	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Evita o tingimento muito rápido das partes mais expostas do tecido, para que com agitação, haja uniformidade no tingimento.
Ácidos	Acético, fórmico e sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Dispersantes e Detergentes	Tensoativos	Usados para dispersar corantes não solúveis em água, promover umectância
Sequestrantes	Acrilatos Ácido cítrico	Evita que altos teores de metais na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos
Carriers	Organoclorados	Aumenta a absorção (fixação)
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizante
Antiespumantes	Emulsões de silicone Hidrocarbonetos alifáticos	Evita a formação de espuma sem a necessidade de espumantes
Umectantes	Nonilfenol etoxilado	Homogeneização e hidrofilização do tecido

Fonte: Adaptado de Ramlow (2018), Beltrame (2000), Peres e Abrahão (1998).

Tais auxiliares, que muitas vezes são referenciados como auxiliares de tingimento, são extensivamente utilizados para todos os sistemas de corante-fibra (por exemplo, corantes dispersos/poliéster, corantes reativos/algodão, etc). De fato, os auxiliares são comumente vistos como componentes essenciais dos processos de tingimento (BURKINSHAW; SALIHU, 2019).

Segundo Steinhart (2000), os auxiliares utilizados no tingimento têxtil são, em sua maioria, formulações a base de tensoativos. Podem vir misturados ao corante na forma líquida para facilitar a dispersão do corante insolúvel, ou serem usados para homogeneizar, apressar a umectação, etc. Conforme são combinados os diferentes tensoativos, obtém-se uma determinada ação e conseqüentemente uma diferente aplicação. (BELTRAME, 2000).

2.1.3 Geração e Tratamento de Águas Residuais Têxteis

Indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e, conseqüentemente, geram efluentes altamente contaminados com corantes e auxiliares químicos. O aumento das águas residuais têxteis descarregadas diariamente constitui um dos problemas mais importantes das águas subterrâneas e superficiais. Geralmente nas indústrias têxteis, especialmente durante a etapa de tingimento, entre 50 e 100% do corante é absorvido ou fixado no tapete fibroso e a quantidade não fixada de corante é descarregada aleatoriamente em águas residuais. As estatísticas revelam que as empresas têxteis ao redor do mundo consomem uma média de 60 a 400 L de água por cada kg de produto têxtil. Os efluentes têxteis não contêm apenas corantes, mas também quantidades significativas de outros resíduos químicos, que são gravemente prejudiciais ao meio ambiente e perigosos para a saúde humana e aquática se não tratados adequadamente (LAQBAQBI *et al.*, 2019).

A complexa composição, alta turbidez, alto pH, pobre biodegradabilidade e grande quantidade do efluente têxtil, torna-o um dos produtos mais difíceis de se tratar em efluentes industriais (LI *et al.*, 2018).

Atualmente, na indústria têxtil, os tratamentos dos efluentes são baseados em processos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico a partir de sistema de lodos ativados. Este sistema apresenta uma eficiência alta, removendo aproximadamente 80% dos corantes da solução. Porém, o acúmulo de lodo torna-se crítico, pois o alto teor de corantes impede qualquer possibilidade de reaproveitamento (RIBEIRO, 2011).

Nesses processos, coagulantes inorgânicos e polímeros sintéticos ou naturais são adicionados às águas residuais, a fim de desestabilizar o material coloidal e causar a agregação de pequenas partículas em partículas maiores, que são mais fáceis de remover. Em geral, os coagulantes inorgânicos são amplamente utilizados como coagulantes no tratamento

de águas residuais devido ao seu desempenho, disponibilidade e custo-efetividade. No entanto, várias desvantagens do uso de coagulantes inorgânicos são frequentemente relatadas. Por exemplo, a superdosagem de alume na água ou no tratamento de águas residuais pode levar a uma alta concentração residual de alumínio e a exposição prolongada à água com alto teor de alumínio residual está ligada a sérios problemas de saúde, como o desenvolvimento da doença de Alzheimer (FREITAS *et al.*, 2015).

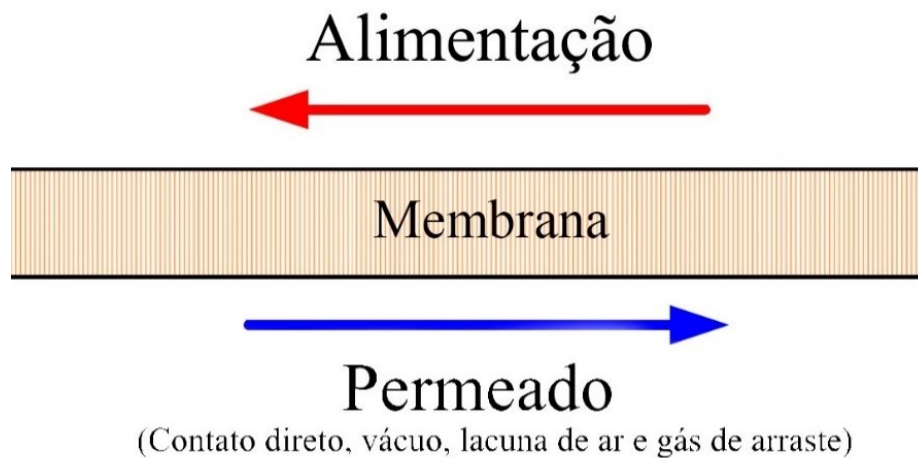
Diante disso, várias tecnologias têm sido propostas para o tratamento de águas residuais têxteis, incluindo processos de separação por membranas, devido à possibilidade de aproveitamento da energia calorífica presente na água residual.

2.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

A Destilação por Membrana (DM) já vem sendo amplamente utilizada em processos de separação para a produção de água potável a partir da água salgada (dessalinização). Mas, além disso, esta técnica também pode ser utilizada em processos de tratamento de efluentes para recuperação de nutrientes e metais, remoção de corantes e tratamento de águas residuais para produção de água limpa em processos industriais (KHUMALO *et al.*, 2019). A DM difere de outros processos de membranas nos quais o objetivo é recuperar solutos tratando assim o efluente, pois neste processo o intuito é recuperar água a partir da rejeição de solutos.

Este processo consiste em uma separação conduzida termicamente, na qual apenas moléculas de vapor são capazes de passar por uma membrana hidrofóbica porosa, sendo impulsionadas pela diferença de pressão de vapor existente entre as superfícies da membrana hidrofóbica porosa (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A DM pode ser explicada basicamente em três etapas: evaporação, migração de moléculas de vapor e condensação. A solução da alimentação é aquecida na interface da alimentação e da membrana e, então, difunde-se através dos poros da membrana sob a forma de vapor para o lado de menor temperatura (permeado). Por último, o vapor é condensado sob a forma de líquido no permeado (CHONG *et al.*, 2016). Na Figura 2 é apresentada uma representação esquemática do processo de DM.

Figura 2 – Ilustração do processo de DM



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2018)

A força motriz do transporte de calor é a diferença de temperatura nas superfícies da membrana que resulta em um diferencial de pressão de vapor de água, causando o transporte de vapor de água através dos poros da membrana (ASHOOR *et al.*, 2016).

Em relação à implementação da DM no reaproveitamento de águas residuais da indústria têxtil, seria ideal o uso deste sistema após a etapa de tingimento na descarga da máquina, pois nesta etapa ocorre a maior geração de águas residuais com uma quantidade considerável de componentes poluentes, conforme citado no tópico 2.1.

Os estudos da aplicabilidade deste processo têm avançado, porém a implantação do sistema nas indústrias ainda é escassa, por isso o presente trabalho se mostra importante para servir como base para viabilização da DM no tratamento de efluentes têxteis.

2.2.1 Tipos de Configurações da DM

A DM pode ser empregada em quatro diferentes configurações, sendo: Destilação por Membrana por Contato Direto (DMCD), Destilação por Membrana com Gás de Arraste (DMGA), Destilação por Membrana com Lacuna de Ar (DMLA) e Destilação por Membrana a Vácuo (DMV). Na Figura 3 são ilustradas as configurações citadas.

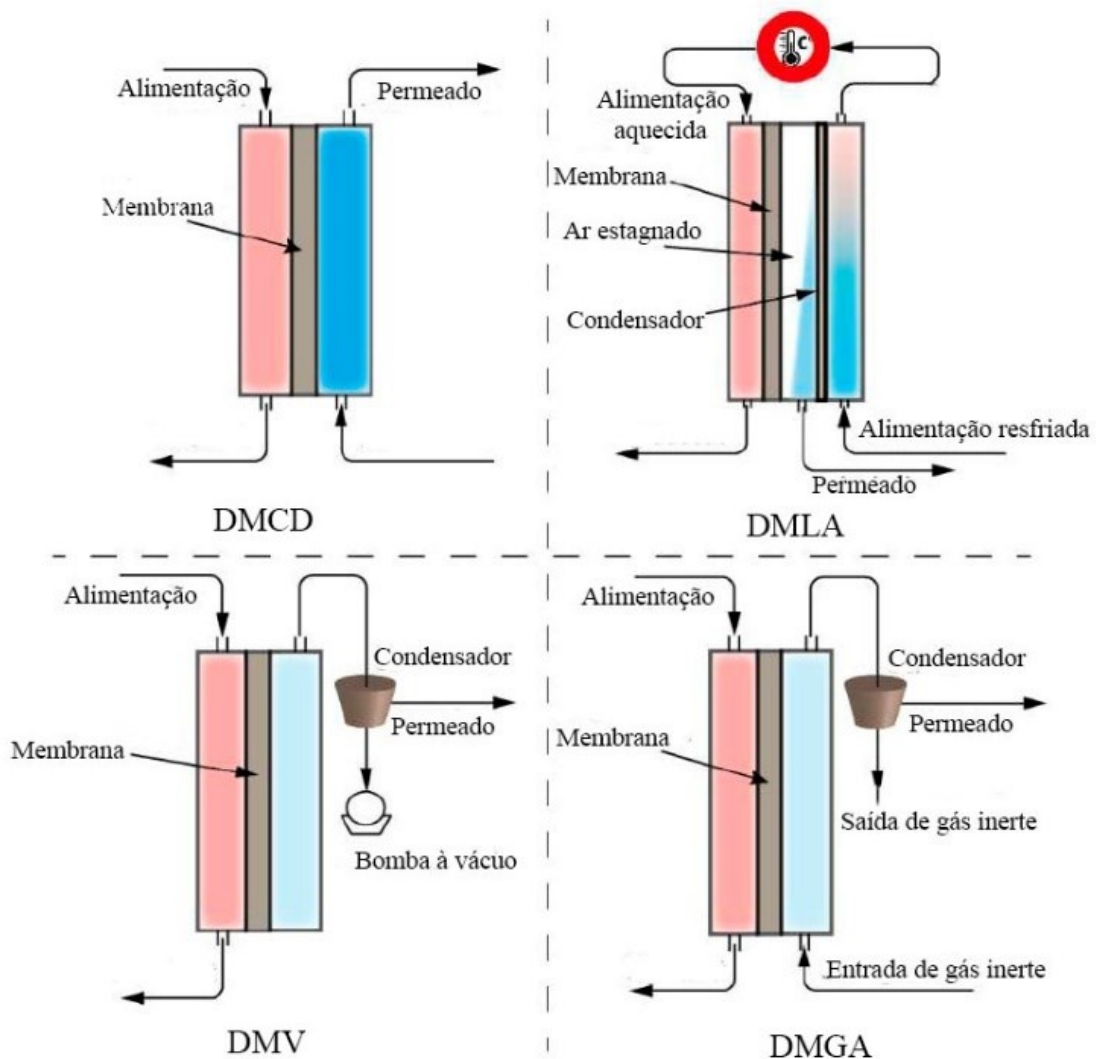
Na DMLA, somente a solução de alimentação está em contato direto com a superfície da membrana, pois ar estagnado é introduzido entre a membrana e a superfície de

condensação. O vapor então atravessa o espaço de ar estagnado para condensar sobre a superfície fria no interior do módulo da membrana (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

Na configuração da DMGA, um gás inerte é utilizado para arrastar o vapor gerado, na superfície fria da membrana, para a solução de permeado fora do módulo da membrana (SELVI; BASKARAN, 2014).

Na DMV, uma bomba é usada para criar vácuo na superfície da membrana do lado do permeado, onde a pressão aplicada é menor do que a pressão de saturação das moléculas voláteis, e, então, a condensação ocorre fora do módulo da membrana.

Figura 3 – Esquema das configurações de DM



Fonte: Adaptado de Duong *et al.* (2017)

Por último, na configuração de DMCD, a solução de alimentação aquecida está em contato com a superfície da membrana e a evaporação ocorre nesta superfície de alimentação da membrana. O vapor é impulsionado pela diferença de pressão, causada pelo gradiente de temperatura através da membrana, para o lado de menor temperatura (permeado) e é condensado ainda no interior do módulo da membrana (GARCÍA *et al.*, 2018). A DMCD tem recebido maior atenção pois não requer um condensador externo e é mais adequada para aplicações à base de água, além de ter a configuração mais simples dentre as quatro disponíveis. A operação da DMCD é relativamente fácil e altos fluxos podem ser obtidos em condições operacionais corretas (ASHOOR *et al.*, 2016). No presente trabalho, a DMCD é a configuração estudada.

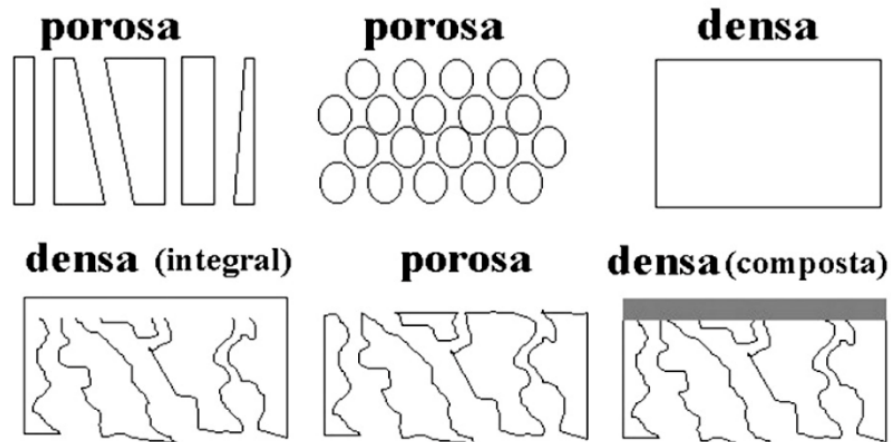
2.2.2 Membranas

2.2.2.1 Classificação das membranas

Segundo Saleh e Gupta (2016), as membranas podem apresentar diferentes características em função de suas aplicações e têm sido amplamente produzidas, sendo oriundas tanto de materiais naturais quanto de materiais sintéticos. Os sintéticos podem ser orgânicos, como polímeros, e inorgânicos, como cerâmicas e metais.

Em função da morfologia, as membranas podem ser homogêneas (integrals), constituídas de um mesmo material, ou heterogêneas (compostas), constituídas por mais de um material. Além dessa classificação, podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), ou seja, apresentam ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Por fim, podem ser ainda classificadas quanto à porosidade, podendo ser densas ou porosas (MULDER, 1991). Na Figura 4 é mostrada uma representação esquemática das estruturas das membranas sintéticas.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de membranas sintéticas



Fonte: Diel (2010)

2.2.2.2 Materiais das membranas

Membranas poliméricas têm sido amplamente projetadas, fabricadas e estudadas recentemente, utilizando principalmente polímeros como polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Entre estas, as membranas de PTFE são as mais comumente utilizadas e exibem as melhores características desejadas para o processo MD, tais como fluxo de água satisfatório, alta resistência ao molhamento devido à excelente hidrofobicidade da membrana, e alta estabilidade química e térmica; portanto, são os materiais mais usados em sistemas comerciais de MD (DUONG *et al.*, 2017). O PVDF possui uma estabilidade térmica moderada e boa resistência química. O PP também mostra uma boa resistência térmica e química (ASHOOR *et al.*, 2016). Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades destes materiais poliméricos utilizados em DM.

Tabela 3 – Principais características das membranas poliméricas

Material	Energia superficial ($\times 10^{-3}$ 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: Ashoor *et al.* (2016)

2.2.2.3 Características das membranas

Como peça chave do processo de DM, a membrana age como uma barreira física permitindo que somente a fase vapor da solução de alimentação penetre seus poros. Para que este fenômeno ocorra, é muito importante que as suas características sejam consideradas para um melhor desempenho do processo.

Em geral, membranas utilizadas na DM devem ter baixa resistência à transferência de massa e baixa condutividade térmica para evitar a perda de calor através da membrana. Além disso, deve ter boa estabilidade térmica em temperaturas extremas e alta resistência a produtos químicos, como ácidos e bases (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

Portanto, características da membrana, incluindo a hidrofobicidade da superfície, a espessura, a porosidade, o tamanho dos poros e a tortuosidade dos poros, exercem influências significativas nos parâmetros de desempenho do processo de DM, como fluxo de água, rejeição de resíduos e eficiência térmica (DUONG *et al.*, 2017). A seguir, as principais características das membranas para aplicação na DM são descritas detalhadamente.

2.2.2.3.1 Porosidade

A porosidade da membrana é definida como a razão entre a área de poros e a área total da membrana, ou seja, é a fração de espaços vazios (CHONG *et al.*, 2016). Esta é uma propriedade chave para determinar o fluxo na DM, pois representa o volume livre através do qual o transporte de vapor pode ocorrer (LEAPER *et al.*, 2019). As membranas com maior porosidade têm uma maior área superficial de evaporação, maior fluxo de permeação e menor

perda de calor por condução (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A porosidade da membrana deve ser a maior possível, desde que não comprometa as propriedades mecânicas da membrana.

2.2.2.3.2 *Diâmetro médio dos poros*

O fluxo de permeado aumenta com o aumento do diâmetro médio dos poros da membrana. O mecanismo de transferência de massa pode ser determinado, e o fluxo de permeado calculado, baseado no diâmetro médio do poro da membrana e no caminho livre médio através dos poros da membrana tomados por moléculas transferidas (vapor de água). Geralmente, o diâmetro médio dos poros é usado para determinar o fluxo de vapor. Um grande tamanho de poro é necessário para o alto fluxo de permeado, enquanto o tamanho do poro deve ser pequeno para evitar a penetração de líquido. Como resultado, o diâmetro médio ideal de poros deve ser determinado para cada solução de alimentação e condições operacionais (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.2.2.3.3 *Espessura*

A espessura da membrana interfere no transporte de massa de vapor de água. Para a transferência de massa, um aumento na espessura tem um efeito negativo e ocorre um fluxo menor. (LAGANÀ; BARBIERI; DRIOLI, 2000).

A espessura também é uma das propriedades que determinam a resistência física e a transferência de calor através da membrana. De fato, as membranas mais espessas oferecem maior resistência física e menor perda de calor. Assim, membranas com espessura ótima são usadas para equilibrar entre os objetivos de alto fluxo de água, alta resistência física e eficiência térmica do processo (DUONG *et al.*, 2017).

2.2.2.3.4 *Hidrofobicidade*

Hidrofobicidade é um pré-requisito para alcançar processos de DMCD eficientes. Esta característica das membranas é representada em termos do ângulo de contato entre a água e a membrana. O valor do ângulo de contato é um ângulo entre líquido e sólido. No caso da água, um material é considerado hidrofóbico se o ângulo de contato for maior que 90°. Em geral, a hidrofobicidade das membranas é da ordem de PTFE>PP>PVDF, que indica a

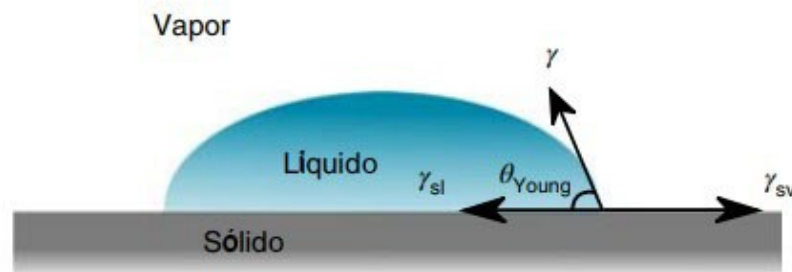
resistência à molhabilidade pela água (KHAISRI *et al.*, 2009). A possibilidade de penetração de água na membrana é significativamente reduzida quando membranas de maior contato angular são empregadas (GRYTA, 2007).

Uma gotícula de água depositada sobre uma superfície hidrofóbica fornece um ângulo de contato maior que 90°. Este parâmetro pode ser determinado de acordo com a Equação 1, conhecida como a equação de Young:

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

onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} são as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente. θ é o ângulo de contato. Na figura 5 é ilustrada uma gotícula em um substrato sólido com os respectivos parâmetros propostos por Young.

Figura 5 – Representação de uma gota de líquido em uma superfície sólida com suas tensões e ângulo de contato



Fonte: Huhtamäki *et al.* (2018)

2.2.2.4 Módulos de membranas

Uma grande variedade de módulos de membranas, incluindo os do tipo folha plana e os tubulares (tubulares, capilares e de fibra oca), tem sido testada em aplicações de DM. A maior parte dos módulos de escala laboratorial são projetados para uso com membranas de folha plana devido à sua versatilidade e simplicidade no processo de preparação (CURCIO; DRIOLI, 2005).

Conforme citado por Ramlow (2018), o módulo consiste em uma estrutura em que a membrana é alocada em seu interior e é planejado para suportar a pressão causada pelo sistema e evitar a deflexão e ruptura da membrana durante o processo de DM. Estes equipamentos são projetados e desenvolvidos por fabricantes da indústria para obter características diferentes em condições hidrodinâmicas, áreas de filtração, consumo de energia e assim por diante. Em aplicações reais, existem muitos tipos que diferem entre si pelo seu *design*, modo de operação, custos de produção e requisitos de energia para bombear a solução de alimentação através da membrana ou geralmente através do módulo (SALEH; GUPTA, 2016).

O modelo de módulo de folha plana foi utilizado neste trabalho. Neste, a solução de alimentação circula tangencialmente à superfície da membrana, e o retentado é removido do mesmo lado mais a jusante. No lado oposto, o fluxo de permeado circula também tangencialmente à membrana, em contracorrente com a alimentação.

2.2.3 Fenômenos de transferência envolvidos na DM

2.2.3.1 Equilíbrio líquido-vapor

O processo de DM depende do equilíbrio líquido-vapor como meio de separação de fases, no qual o calor latente de evaporação conduz a uma mudança de fase de líquido para vapor (UPADHYAYA; NENE, 2015).

Em geral, a alimentação é aquecida para aumentar a pressão de vapor, que é induzida pela diferença de temperatura ao longo dos dois lados da membrana, então as moléculas de água adjacentes à membrana evaporam e somente a fase vapor passa através dos poros da membrana hidrofóbica, condensando no lado do permeado (ELEIWI; LALEG-KIRATI, 2014).

As superfícies da membrana são mantidas em contato direto com duas fases líquidas, a alimentação (solução quente) e o permeado (solução fria), que estão em diferentes temperaturas. Existe uma interface de líquido-vapor nas entradas dos poros onde o equilíbrio é estabelecido. Dentro dos poros, apenas a fase gasosa está presente, por meio da qual o vapor é transportado, desde que uma diferença de pressão parcial seja mantida. A vaporização ocorre na interface de alimentação da membrana. O vapor se difunde através dos poros da membrana e condensa na interface de permeado da membrana (DESHMUKH; TAJANE, 2010).

A variação na diferença de temperatura entre a alimentação e o permeado interfere diretamente na eficiência do processo de DM, pois um aumento na diferença de temperatura aumenta a pressão de vapor, e, conseqüentemente, aumenta exponencialmente o fluxo de permeado (BOUBAKRI *et al.* (2017).

2.2.3.2 Transferência de calor e massa

O processo de DM envolve três etapas principais: (1) a vaporização da solução aquosa na interface líquido-vapor no canal de alimentação, (2) a transferência de vapor através dos poros da membrana e (3) a condensação do vapor no permeado. Como resultado, no processo de DM, tanto a transferência de calor quanto a de massa ocorrem simultaneamente e são interconectadas (DUONG *et al.*, 2017). Logo, não há transferência de calor sem que haja transferência de moléculas voláteis.

Ambos calor e massa são transferidos do lado da alimentação para o lado do permeado. O mecanismo de transferência de massa começa quando as moléculas de água no lado de alimentação vaporizam para serem impulsionadas pelo gradiente de pressão de vapor através dos poros da membrana, e finalmente o vapor condensa no lado do permeado pelo efeito da corrente fria. A permeabilidade da membrana e o gradiente de pressão de vapor controlam o mecanismo de transferência de massa (ELEIWI; LALEG-KIRATI, 2014).

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

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

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

A transferência de calor ocorre por dois mecanismos principais. Em primeiro lugar, há transferência de calor latente acompanhando o fluxo de vapor e, em segundo lugar, há o

calor que é transferido por condução através da membrana (SCHOFIELD; FANE; FELL, 1987).

2.2.4 Fenômenos que podem afetar o desempenho na DM

2.2.4.1 Polarização por concentração e por temperatura

O fenômeno da polarização da temperatura faz com que as temperaturas nas superfícies da membrana sejam diferentes das medidas nas soluções da alimentação e de permeado. Este fenômeno está presente mesmo quando a alimentação é água e causa uma perda importante na força motriz para a transferência de massa. Segundo Pal e Manna (2010), a força motriz pode ser reduzida até 80% devido ao efeito de polarização de temperatura. Quando a concentração da alimentação aumenta, a polarização de concentração é adicionada à polarização de temperatura, também reduzindo a força motriz imposta e assim o fluxo de massa (MARTÍNEZ-DÍEZ; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, 1999).

A polarização por concentração ocorre quando há um acúmulo local de soluto nas proximidades da interface com a membrana, pois uma vez que apenas o vapor de solvente permeia a membrana, isto faz com que a concentração nesta região seja superior à concentração da solução de alimentação. Este fenômeno, assim como a polarização por temperatura, é prejudicial à DM, pois causa uma redução da força motriz necessária para o transporte de vapor através da membrana. Conforme descrito anteriormente, a diferença de pressões de vapor entre as interfaces da membrana é a força motriz da DM. Quanto maior a concentração da solução de alimentação, menor a pressão de vapor devido à presença maior de soluto e, conseqüentemente, menor o fluxo transmembrana. Assim, a polarização por concentração claramente acentua este efeito, já que nas imediações da interface da membrana a concentração é maior que no seio da solução (PANTOJA, 2015).

A Lei de Raoult traduz matematicamente a relação entre o abaixamento da pressão de vapor e a concentração de solutos em uma solução. Na Equação 3 é apresentada a fórmula para cálculo da pressão de vapor:

$$P_{solução} = x_i P_0 \quad (3)$$

sendo, $P_{solução}$ é a pressão de vapor de uma solução, x_i é a fração molar do solvente na solução e P_o é a pressão de vapor da água pura. Esta equação é válida para soluções diluídas e para solutos não voláteis (BOUBAKRI *et al.*, 2017).

Para o cálculo da pressão de vapor do solvente puro, a equação de Antoine (Equação 4), que considera a temperatura da solução de alimentação, pode ser utilizada.

$$P_{x,m} = \exp\left[A - \frac{B}{T_{x,m} + C}\right] \quad (4)$$

sendo $T_{x,m}$ (°C) a temperatura de x na superfície da membrana. Os parâmetros constantes A, B e C estão disponíveis na literatura e para o vapor d'água são 8,07131, 1730,63 e 233,426, respectivamente (resultado de pressão de vapor em mmHg).

Tanto o efeito de polarização de temperatura quanto o efeito da polarização de concentração podem ser minimizados pela criação de turbulência sob altas taxas de fluxo dentro dos canais de fluxo, o que aumentaria tanto a transferência de calor quanto de massa (PAL; MANNA, 2010).

2.2.4.2 Fouling

Um dos principais desafios associados a DMCD é o efeito causado pelo *fouling*. Isso ocorre quando solutos se depositam na superfície da membrana ou em seus poros, reduzindo o fluxo de permeado com o tempo. Outro impacto negativo desse fenômeno nas operações de DM é sua tendência em modificar negativamente as propriedades da superfície da membrana e reduzir a qualidade do permeado (ASHOOR *et al.*, 2016). A deposição de solutos na superfície da membrana pode causar não só a redução do fluxo do permeado, como também contribuir para uma maior molhabilidade, danificar a superfície da membrana e diminuir a eficiência do calor (SELVI; BASKARAN, 2014).

Consequentemente, o *fouling* na membrana aumenta os custos operacionais do processo de DM. O custo de investimento na DM também é aumentado devido a instalações de pré-tratamento adicionais e produtos químicos necessários para prevenir e controlar este efeito (DUONG *et al.*, 2017).

Diferentes fatores podem influenciar a formação do *fouling*, podendo ser agrupados em quatro: (a) características de incrustação (concentração, tamanho molecular, solubilidade, difusividade, carga, etc.); (b) propriedades da membrana (hidrofobicidade, rugosidade da superfície, tamanho de poro, carga superficial, grupos funcionais de superfície); (c) condições operacionais (vazão, temperatura da solução, velocidade do fluxo), e; (d) características da solução de alimentação (solução química, pH, força iônica, presença de matérias orgânicas/inorgânicas). O tipo de *fouling* que ocorrerá na superfície da membrana é afetado principalmente pelo tipo, concentração e propriedades dos contaminantes presentes na solução de alimentação, e pela química desta solução. (TANG; CHONG; FANE, 2011).

As atuais técnicas mais utilizadas para o controle do *fouling* são o pré-tratamento de alimentação e limpezas físicas e/ou químicas periódicas das membranas. Algumas outras abordagens para controlar este aspecto incluem a fabricação de membranas com novo *design* e materiais, a alteração dos regimes de fluxo, o desenvolvimento de membranas anti-*fouling*, incluindo modificação da superfície da membrana, projeto de novos módulos de membrana e uso de técnicas físicas e químicas (TIJING *et al.*, 2015).

2.2.4.3 Molhamento

Molhamento e *fouling* são dois fenômenos inter-relacionados na DM, que influenciam uns aos outros e representam desafios significativos na aplicação do processo. O molhamento da membrana refere-se à permeação da solução de alimentação através dos poros da membrana, que degrada a qualidade do permeado, especialmente em operações de longa duração. Isto resulta na redução da rejeição dos resíduos e na falha geral do processo (CHOUDHURY *et al.*, 2019).

A molhabilidade das membranas depende de vários fatores, como a tensão superficial do líquido, o ângulo de contato líquido-membrana e o tamanho e a forma dos poros. A possibilidade de penetração de líquido na membrana é significativamente reduzida quando as membranas com raio de poro menor e um ângulo de contato maior são empregadas (GRYTA, 2007). O molhamento dos poros também pode ocorrer quando a pressão da alimentação líquida é capaz de transportar o líquido através dos poros da membrana. Essa pressão é conhecida como pressão de penetração líquida ou *Liquid Entry Pressure* (LEP). Quando a pressão hidráulica necessária à circulação da alimentação é maior do que a LEP, pode ocorrer o molhamento (ASHOOR *et al.*, 2016).

Segundo Tijing *et al.* (2015), a tensão superficial e a geometria e o tamanho dos poros da membrana são fatores que afetam a LEP. Baseado na equação de Laplace-Young (Equação 5), o LEP diminui com a redução da tensão ou do tamanho dos poros, resultando em uma maior tendência no molhamento da membrana.

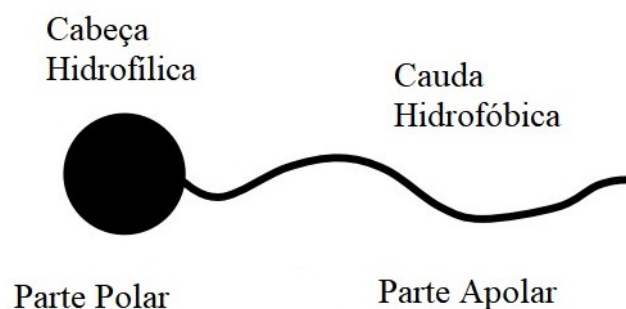
$$LEP = \frac{(-4B_g \sigma \cos \theta)}{d_{max}} \quad (5)$$

onde B_g é um coeficiente geométrico de poros, σ é a tensão superficial da solução, θ é o ângulo de contato entre a solução e a superfície da membrana e d_{max} é o diâmetro do maior tamanho de poro na membrana. Altos valores de LEP são necessários para a maior eficiência do processo de DM.

Contaminantes orgânicos, particularmente surfactantes, na solução de alimentação reduzem a tensão superficial da água e alteram a hidrofobicidade da membrana quando se acumulam na sua superfície, possibilitando, então, o molhamento dos seus poros (DUONG *et al.*, 2017). Publicações abrangentes de DM realizadas por vários grupos (TAN *et al.* (2019), GARCÍA *et al.* (2018), CHOUDHURY *et al.* (2019) e LIN *et al.* (2015)) indicam que o maior problema no processo de DM é o molhamento dos poros da membrana, que se torna muito mais grave em soluções contendo surfactantes.

Os surfactantes consistem em uma parte hidrofóbica e hidrofílica, denominada “cauda” e “cabeça”, respectivamente. Uma representação esquemática de uma molécula de surfactante é mostrada na Figura 6.

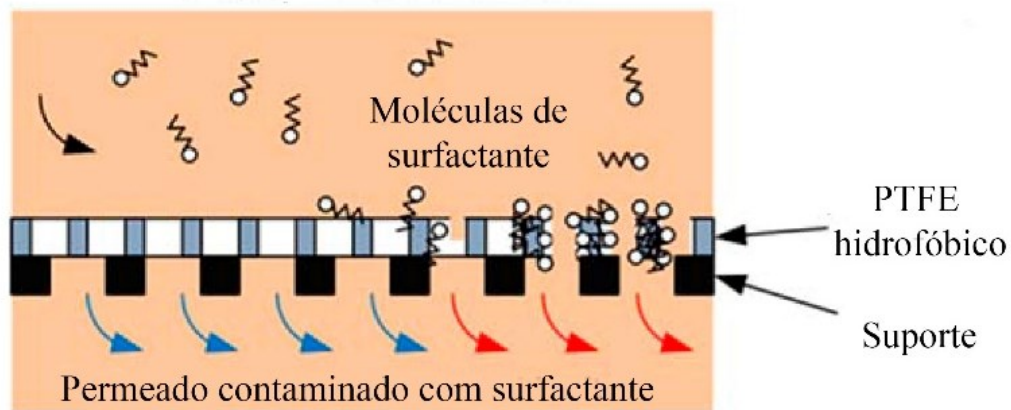
Figura 6 – Representação esquemática de uma molécula de surfactante



Fonte: Adaptado de Nguyen *et al.* (2015)

Estes surfactantes, que têm uma cauda hidrofóbica, tendem a adsorver nas paredes da superfície e dos poros das membranas por meio de interações hidrofóbica-hidrofóbica e podem tornar a superfície da membrana e os poros mais hidrofílicos (CHOUDHURY *et al.*, 2019). Na Figura 7 é apresentado um esquema da interação surfactante-membrana. Quando os surfactantes estão presentes em um processo de DM, as interações hidrofóbica-hidrofóbica entre as caudas dos surfactantes e a membrana são inevitáveis, o que resulta nas cabeças hidrofílicas dos surfactantes amarradas formando um canal hidrofílico e, assim, molhando a membrana e deteriorando a qualidade do permeado.

Figura 7 – Representação esquemática do molhamento da membrana



Fonte: Adaptado de Dow *et al.* (2017)

2.2.5 Condições Operacionais

2.2.5.1 Temperatura de alimentação e permeado

Segundo Selvi e Baskaran (2014), a temperatura de alimentação tem uma forte influência no fluxo de destilado. Como explicado anteriormente, a força motriz da DM é a diferença de pressão através da membrana. Então, quando há um aumento na temperatura da alimentação, a pressão de vapor também aumenta, resultando em uma maior produção de permeado. Banat e Simandl (1998) afirmam que o efeito da alteração de temperatura do lado frio no fluxo do permeado é negligenciável quando a temperatura do lado quente é fixa, devido à baixa variação da pressão de vapor em baixas temperaturas.

2.2.5.2 Vazão de alimentação e permeado

O fluxo de permeado aumenta com o aumento da vazão de alimentação. Isto é resultado de uma maior turbulência que é gerada no canal de alimentação, a qual reduz os efeitos da polarização de temperatura e de concentração, produzindo um maior fluxo (LAWAL; KHALIFA, 2014). No entanto, vazões de alimentação excessivamente altas podem encurtar a vida útil das membranas. Portanto, este parâmetro deve ser otimizado para obter um eficiente fluxo de permeado e manter as propriedades da membrana (SILVA, 2019).

O aumento na vazão de permeado também é benéfico para o fluxo de permeado, porém o efeito causado é menos pronunciado do que pela vazão de alimentação (ULLAH *et al.*, 2018).

2.2.5.3 Concentração de alimentação

O fluxo de permeado diminui com um aumento na concentração de alimentação. Esse fenômeno pode ser atribuído à redução da força motriz devido à diminuição da pressão de vapor da solução de alimentação e aumento exponencial da viscosidade da alimentação com aumento da concentração (UPADHYAYA; NENE, 2015).

Chong *et al.* (2016) estudou esta variação utilizando corante azul reativo em concentrações baixas (20, 25, 30 e 35 mg·L⁻¹) na DMCD e relatou a queda de fluxo e da rejeição de cor *versus* aumento da concentração. Segundo o autor, este fato pode ser atribuído ao *fouling*, uma vez que os solutos estão mais propensos a depositarem na superfície da membrana quando a concentração é maior, promovendo uma penetração das moléculas destes elementos nos poros da membrana em direção ao lado do permeado.

Criscuoli *et al.* (2008) também realizou estudos variando a concentração de corantes na solução de alimentação no processo de DMV e observou o declínio do fluxo de permeado, sendo este maior em concentrações mais altas como 500 mg·L⁻¹ quando comparada a de 25 mg·L⁻¹.

O estudo da variação de fluxo baseado na concentração de alimentação no processo de DM tem sido observado na literatura tanto na variação da concentração de sucos de frutas (DESHMUKH e TAJANE, 2010; JENSEN *et al.*, 2011; GUNKO *et al.*, 2006; REHMAN *et*

al., 2019) quanto na variação da concentração de sais (RAMEZANIANPOUR e SIVAKUMAR, 2014; PANGARKAR *et al.*, 2011; ZRELLI; CHAOUCHI; GABSI, 2014; GRUTA, 2012; ZOU *et al.*, 2019). Porém, ainda existe uma grande lacuna no estudo deste parâmetro aplicado a águas residuais têxteis no processo de DMCD, pois a maioria das publicações acadêmicas tem focado na avaliação dos efeitos da temperatura e das vazões de alimentação e permeado no fluxo. Observa-se também que o corante PD não tem sido alvo de estudos aplicados a DM para tratamento de resíduos, com exceção das publicações do grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido. Então, identificar o efeito da influência da variação de corantes no desempenho do fluxo é extremamente importante, pois há uma grande variedade de processos e produtos em cada empresa gerando diferentes concentrações residuais de corantes. Conseqüentemente, o estudo deste parâmetro apresentaria a viabilidade do uso desta tecnologia a cada particularidade, além da contribuição científica e tecnológica para trabalhos futuros.

2.2.5.4 Composição da solução de alimentação

Os componentes da solução de alimentação podem influenciar diretamente no desempenho da DM, pois modificam características da membrana imprescindíveis ao processo, causando molhamento e fouling. Em geral, as águas residuais geradas na indústria têxtil contêm uma grande variedade de produtos químicos, tais como dispersantes, sais, ácidos, álcalis e corantes. A composição dos efluentes e a complexidade dos contaminantes no tingimento fazem com que o tratamento destes resíduos seja uma das formas mais difíceis de recuperação de águas (GARCÍA *et al.*, 2018).

Estudos do processo de DM com componentes dos efluentes têxteis têm sido publicados recentemente. Muitas publicações investigaram somente soluções sintéticas de corantes (CHONG *et al.*, 2016; RAMLOW *et al.*, 2019; DE SOUSA SILVA *et al.*, 2019; KHUMALO *et al.*, 2019), algumas apresentam somente a influência dos surfactantes (HUANG *et al.*, 2016; TAN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2018b) e em outras foram realizados estudos com efluentes reais da indústria (DOW *et al.*, 2017; GARCÍA *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2010). Porém, estudos com componentes oriundos da etapa de tingimento, que é uma das maiores geradoras de águas residuais, ainda são pouco explorados.

Dow *et al.* (2017) realizou estudos para tratamento de efluentes têxteis reais oriundos de diferentes etapas da indústria têxtil pela DMCD com a membrana de PTFE. Foram

coletadas amostras de resíduos não tratados diretamente do tanque de equalização e de resíduos tratados para descarte em corpos hídricos. Como há uma grande variabilidade da composição dos efluentes, as amostras foram coletadas em diferentes tempos do processo industrial. Apesar da composição desconhecida dos resíduos, foi observada a maior presença de íons de Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} , que são típicos em efluentes têxteis por estarem presentes no tingimento de algodão. Na DM com o resíduo não tratado, houve uma queda de fluxo de permeado de 60% em 2,5 h de tratamento, evidenciando que componentes específicos destes resíduos podem prejudicar o processo. Foi então realizado um tratamento com fracionamento de espumas para retirada destes componentes do resíduo e novamente realizada a DM, que apresentou um desempenho efetivo. No caso do efluente já tratado, houve um fluxo estável de permeado, porém foi observado o transporte de componentes voláteis, como amônia, através da membrana. Logo, a amônia presente no permeado limitou o reúso do efluente tratado como água limpa e a DM para tratamento de resíduo não tratado foi considerada não viável.

Alguns estudos com diferentes classes de corantes também foram publicados, como relatado por Ramlow et al. (2019a). Neste, o autor realizou testes com soluções sintéticas de corantes reativo e disperso (30 mg.L^{-1}) para avaliação da influência destes no processo de DM. Uma rejeição final de cor $> 90,79\%$ foi obtida para todas as classes e água foi recuperada no permeado. Os resultados encontrados mostraram que o processo de DM é também dependente da classe do corante.

Chew et al. (2017) estudou a interferência de diferentes tipos de surfactantes na operação de DMCD. Os resultados revelaram que a concentração e a hidrofobicidade destes componentes influenciam nos comportamentos do fouling e do molhamento na membrana. O autor observou que, além do molhamento da membrana causado pela interação hidrofóbica-hidrofóbica, quando o surfactante excede sua Concentração Micelar Crítica (CMC), as micelas são formadas em solução e isso pode gerar também um bloqueio e fechamento dos poros da membrana, o que pode provocar um *fouling* ainda mais severo. A CMC é a concentração onde se tem início a formação de agregados micelares. A micela é uma estrutura formada pela interação de moléculas de surfactantes.

As características iônicas dos surfactantes também podem influenciar no desempenho da DM, pois este parâmetro pode alterar a intensidade do molhamento da membrana.

Huang *et al.* (2016) avaliou a influência de diferentes tipos de surfactantes (aniônico *versus* não-iônico) no molhamento de uma membrana hidrofóbica comercial. Após uma hora de experimento, o molhamento da membrana foi observado, porém em extensões diferentes para cada produto. Com o composto aniônico, a rejeição de soluto foi de 80%, indicando que uma pequena parcela dos poros foi molhada. Quando comparados os compostos não-iônicos, percebe-se um molhamento significativamente mais efetivo. Rejeições de solutos muito baixas também foram observadas. Esta diferença entre a dimensão do molhamento com estes tipos de surfactantes pode ser explicada pelas diferentes reduções que os mesmos provocam na tensão superficial da solução de alimentação.

Segundo Chew *et al.* (2017), ao contrário dos surfactantes não-iônicos, tanto as interações hidrofóbicas quanto as interações eletrostáticas normalmente desempenham papéis cruciais na adsorção de surfactantes iônicos. Logo, as superfícies das membranas carregadas negativamente podem resultar em uma repulsão eletrostática com o composto aniônico, resultando em menos moléculas de surfactantes aniônicos adsorvidas na superfície da membrana.

Tan *et al.* (2019) relatou em seu trabalho que o entendimento da influência de surfactantes no desempenho da DM ainda é limitado, por isso são necessários mais estudos envolvendo o tratamento de efluentes que contenham estes componentes.

Assim, avaliar o comportamento das misturas multicomponentes resultantes do tingimento no processo de DM e entender o efeito de cada produto nas características da membrana é importante para identificar possíveis interações entre os componentes e otimizar o desempenho do processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Membranas

Os experimentos de DM do presente trabalho foram conduzidos utilizando membranas comerciais de PTFE, produzidas pela Merck Millipore Ltda. e referenciadas como FGLP09050. Segundo a literatura, este tipo de membrana apresenta excelente hidrofobicidade e alta estabilidade térmica e química, apresentando assim requisitos necessários para um melhor desempenho do processo. As propriedades da membrana virgem utilizada são apresentadas na Tabela 4. Estes dados foram informados pelo fornecedor.

Tabela 4 – Propriedades da membrana virgem de PTFE (FGLP09050)

Especificações	Descrição
Material da membrana	PTFE
Material suporte	PE
Tamanho do poro da membrana (μm)	0,22
Porosidade volumétrica (%)	85
Espessura (μm)	220
Área efetiva da membrana (m^2)	0,0041

Fonte: Autor (2019)

3.1.2 Corantes

Os corantes selecionados para realização dos experimentos foram o Preto Reativo (PR) e o Preto Disperso (PD), os quais são amplamente utilizados na etapa de tingimento da indústria têxtil, segundo Dos Santos *et al.* (2018). O corante PR tem uma estrutura molecular definida e é muito empregado no tingimento de fibras celulósicas. O PD é composto por uma mistura de corantes, cuja composição não foi informada pelo fornecedor. Este corante é

bastante utilizado no tingimento de fibras de poliéster. Os dados de ambos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados dos corantes utilizados nos experimentos de DM

Corante	Fórmula	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
PR Tiafix		
RBL 133% (CI 20505)	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	991,82
PD EX-SF 300%	Mistura	-

Fonte: Adaptado de Ramlow (2018)

3.1.3 Componentes do banho de tingimento

Os tingimentos foram realizados com corantes e produtos auxiliares em tecidos de algodão e poliéster com o intuito de reproduzir efluentes reais gerados na indústria têxtil. Estes efluentes foram utilizados para avaliar a influência de um resíduo têxtil no processo de DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais têxteis. Os produtos utilizados em cada tingimento e seus respectivos dados são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados dos banhos de tingimento realizados

Tipo de Malha	Produto	Concentração	Marca
Algodão	Corante PR	$1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	PR Tiafix RBL 133%
	Detergente	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	Colorswet DTU-M
	Barrilha (Na_2CO_3)	$15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	-
	Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	$35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	-
Poliéster	Corante PD	$0,75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	PD EX-SF 300%
	Dispersante	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	Prodaux ML 082
	Ácido Fórmico	$0,61 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	-

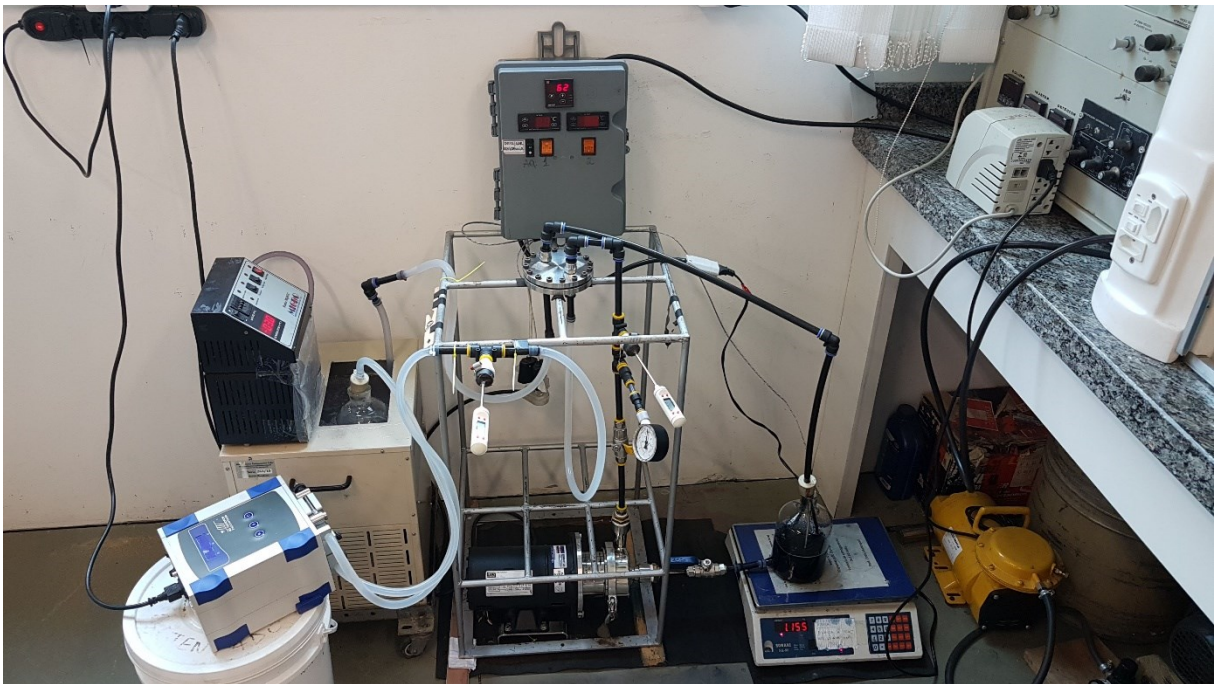
Fonte: Autor (2019)

A definição dos produtos foi baseada na frequência de utilizados nas indústrias têxteis do Vale do Itajaí, sendo alguns destes misturas comerciais, como é o caso do produto polifuncional Colorswet DTU-M, um surfactante com características detergente, emulgador e umectante e que foi denominado no trabalho como detergente.

3.1.4 Unidade Experimental de DM

A unidade experimental do processo de DM é composta por um módulo do tipo folha plana (composto de aço inoxidável), no qual a membrana é alocada entre as células do mesmo, dois reservatórios, um com a solução de alimentação e outro o permeado, uma bomba centrífuga (marca BOMMOTOR, modelo BM-05), uma resistência térmica e um banho termostático digital (marca MQBTC Microquímica modelo MQBTC 99-20). Na Figura 8 são apresentadas imagens do módulo de membrana.

Figura 8 – Fotografia da unidade de DM



Fonte: Autor (2019)

3.1.5 Equipamentos/*software* utilizados

Todos equipamentos/*software* utilizados nas análises com seus respectivos modelos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados dos equipamentos/*software* utilizados nas análises do presente trabalho

Equipamento/<i>Software</i>	Marca/Modelo	Análises
Balança eletrônica de precisão	Marca Shimadzu modelo ATX224	Pesagem de produtos
Balança eletrônica de precisão	Marca Marte modelo AS200D	Pesagem de produtos
Espectrômetro para espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Marca Bruker, modelo TENSOR 27	FTIR
Espectrofotômetro de UV/visível com varredura e <i>software</i> UV-Professional	Marca BEL Photonics modelo US-M51	Teor de Corante
Espectrofotômetro de UV/visível	Marca Micronal modelo AJX-900	Teor de Corante
Espectrofotômetro de UV/visível	HACH DR 5000	Teor de Sulfato
Goniômetro e <i>software</i> DROPimage Advanced	Marca Ramé-Hart modelo 250-F1	Ângulo de contato
Micrômetro digital Marca Mitutoyo	Marca Mitutoyo modelo MDC-25P	Espessura
Microscópio para microscopia eletrônica de varredura e <i>software</i> Jeol Scanning Electron Microscope	Marca JEOL modelo JSM- 6390LV	MEV
Recobridora de ouro	Marca Leica modelo EM SCD500	MEV
Tensiômetro Digital	Marca Sigma 702	Teor de Surfactante

Fonte: Autor (2019)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Experimentos de DM

Os experimentos de DM foram realizados com variação das concentrações de corantes e com os produtos auxiliares presentes em banhos de tingimentos da indústria têxtil, com o intuito de avaliar a influência desses compostos na DMCD.

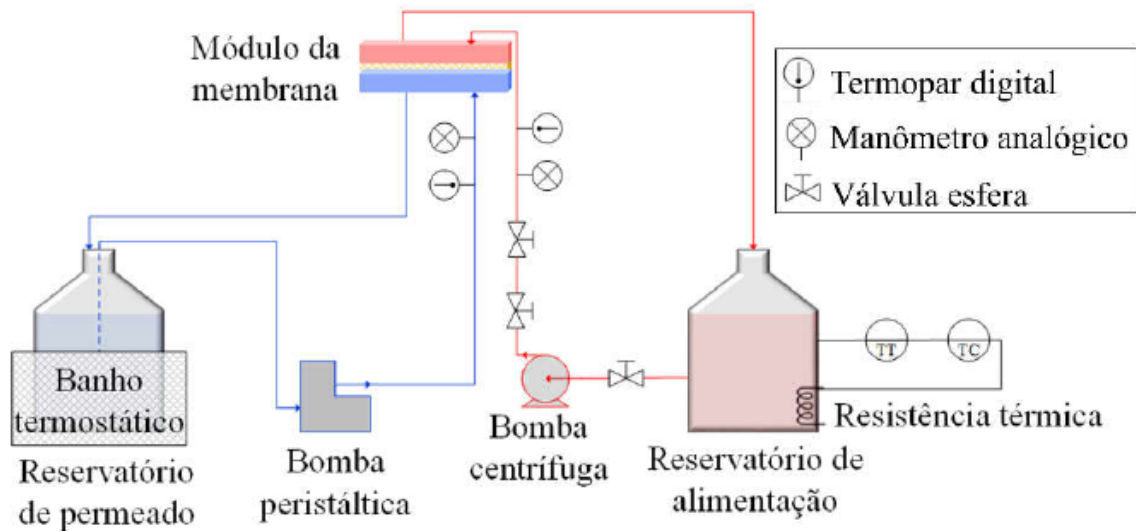
Na unidade de DMCD, a membrana de PTFE é posicionada horizontalmente (Figura 9) com a solução de alimentação aquecida a 60°C e a solução de permeação resfriada a 20°C, ambas circulando em direções tangenciais à superfície da membrana. Estas temperaturas foram respectivamente controladas utilizando uma resistência térmica com controlador (marca SAMRELLO) e um banho termostático (manualmente). Os fluxos de alimentação e permeação apresentam uma configuração em contracorrente, o que permite uma diferença de temperatura constante ao longo da superfície da membrana. O reservatório de alimentação contém uma solução sintética ou água residual dos banhos de tingimento e o reservatório de permeado contém água deionizada. Os volumes iniciais da alimentação e do permeado em todos os experimentos foram 2 L e 0,6 L, respectivamente. A vazão de alimentação (V_a) foi definida como 1,5 L·min⁻¹ e a de permeado (V_p) como 0,5 L·min⁻¹ para todos os experimentos realizados. As condições operacionais foram definidas com base em alguns estudos da literatura que avaliaram a DM aplicada à recuperação de águas residuais têxteis (DOW *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; MOKHTAR *et al.*, 2015). A configuração apresentada é contínua, assim o líquido do reservatório de alimentação que passa pela superfície da membrana e não cruza os poros da membrana retorna para o mesmo reservatório. Como resultado tem-se um pequeno aumento de concentração da solução de alimentação, porém, em relação ao tempo de execução do experimento, este aumento não representa uma alteração de comportamento.

O tempo total de cada experimento foi de 4 h, pois, segundo estudos de De Sousa Silva *et al.* (2019), a partir deste tempo são observadas poucas alterações no fluxo, mesmo que o sistema ainda não esteja em estado estacionário.

Nos experimentos realizados com variação da concentração de corantes, amostras dos reservatórios de alimentação e de permeado foram coletadas a cada 0,5 h para análise do

fluxo de permeado e da rejeição de cor. Nos experimentos com soluções de água e cada auxiliar foram coletadas amostras iniciais e finais para análise do fluxo final de permeado e da rejeição de cada produto.

Figura 9 – Ilustração da unidade de DMCD



Fonte: Ramlow (2018)

O fluxo de permeado em qualquer momento do experimento foi calculado de acordo a Equação 2, e o fluxo final de permeado (J_{final}) representa o fluxo ao final de cada experimento, considerando as 4 h para o cálculo. A rejeição de cor, R (%), que fornece a porcentagem de rejeição de corante alcançada no processo de DM, pode ser calculada segundo a Equação 6:

$$R = \left(\frac{C_a - C_p}{C_a} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad (6)$$

sendo C_a , a concentração de corante na alimentação e C_p , a concentração de corante no permeado. O cálculo da C_p foi realizado com base na Equação 7, que considera o efeito da diluição provocada pelo aumento da massa de permeado.

$$C_p = \frac{C_f \cdot M_f - C_i \cdot M_i}{M_f - M_i} \quad (7)$$

sendo M_i e M_f , as massas iniciais e finais da solução de permeado, e C_i e C_f , as concentrações iniciais e finais da mesma solução.

O valor de R pode variar de 0%, onde o corante passa livremente através da membrana, a 100%, onde há completa rejeição do soluto.

3.2.2 Avaliação de misturas multicomponentes e da variação da concentração de corantes

As concentrações de corantes foram selecionadas de acordo com a literatura e a partir das encontradas em amostras reais de águas residuais da indústria têxtil. Assim, a concentração mínima de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi determinada, semelhante à concentração do banho sintético produzido e estudado por Mokhtar *et al.* (2015), e a concentração máxima foi de $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, semelhante à de águas residuais reais provenientes do tingimento têxtil, que foram coletadas na indústria e analisadas em laboratório. Para avaliar o efeito da concentração de corantes no desempenho da DM, experimentos com soluções sintéticas de água e corante foram realizadas conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações de corante nas soluções sintéticas de alimentação estudadas no presente trabalho

	Concentração de Corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					
PR	50	100	500	800	1.000	3.000
PD	50	100	350	500	1.000	3.000

Fonte: Autor (2019)

Como este trabalho relaciona aspectos da composição de águas residuais, incluiu-se no estudo citado anteriormente o valor de concentração de corante obtido após o processo de tingimento de algodão e de poliéster. No banho residual com corante PR, foi observada a concentração de $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e no banho com corante PD, a concentração encontrada foi de $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas concentrações foram reproduzidas em soluções sintéticas somente com água e corante para avaliação da influência destas concentrações residuais na DMCD. Também,

foram utilizadas como padrão para estabelecer a influência de cada auxiliar do banho de tingimento.

Assim, em uma segunda etapa do estudo, foram reproduzidas também soluções sintéticas com água e individualmente com cada um dos produtos auxiliares utilizados no processo dos dois tingimentos, sendo: detergente (sendo o utilizado neste trabalho um produto polifuncional com características de detergente, emulgador e umectante), barrilha, sulfato de sódio, dispersante e ácido fórmico. Além disso, soluções com água, produto auxiliar e corante foram geradas para analisar se há interações entre estes compostos que causem modificações na membrana ou alterem o comportamento da DMCD.

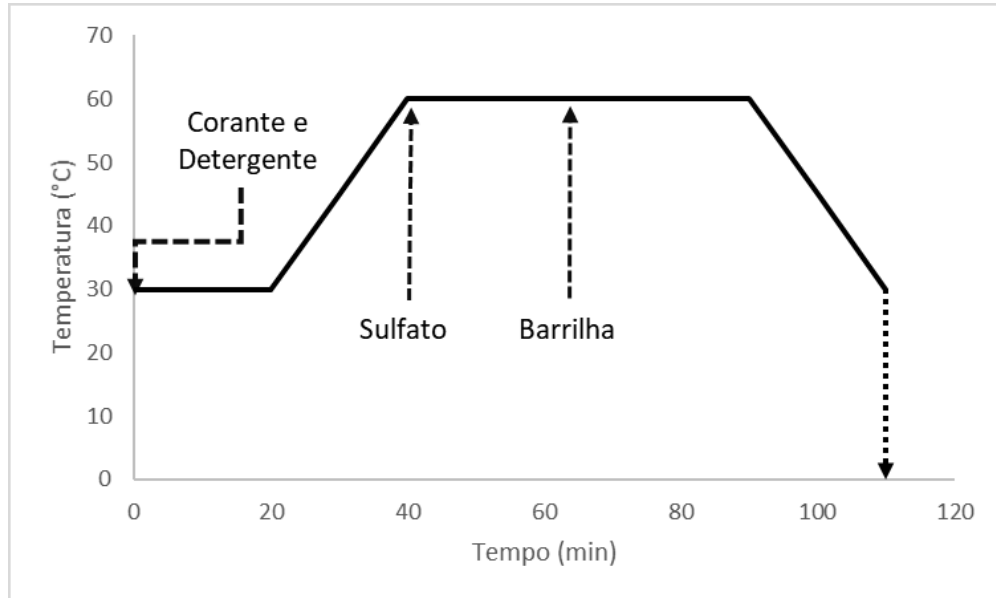
As concentrações residuais de cada auxiliar após o banho de tingimento compuseram as soluções de alimentação. As concentrações da barrilha e do sulfato de sódio foram calculadas com base na estequiometria da reação com o corante PR, obtendo-se os valores de $15,3 \text{ gL}^{-1}$ e $35,4 \text{ gL}^{-1}$, respectivamente. Os produtos detergente, dispersante e ácido fórmico compuseram as soluções com suas concentrações iniciais, conforme indicadas na Tabela 6, pois a composição dos surfactantes e do corante PD não são informadas pelo fornecedor, não havendo possibilidade de realizar o balanço de massa. Porém, considerou-se apropriado utilizar a alimentação da DM com a concentração da formulação do banho de tingimento pois estes componentes não reagem durante o processo, mantendo sua massa.

3.2.3 Tingimento

Todos os componentes de cada banho de tingimento foram diluídos em água destilada e alocados em 12 canecos, que foram distribuídos no equipamento de tingimento em escala laboratorial da marca IR DYER. Cada caneco comportou 200 mL do banho com 5 g de tecido específico.

No tingimento da malha de algodão com corante PR e respectivos auxiliares houve um aquecimento dos canecos até $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e os componentes do banho foram adicionados ao longo do processo. O controle de pH foi realizado, pois o tingimento reativo ocorre em duas etapas: primeiro a de exaustão, geralmente controlada por sal e a segunda, de reação, controlada por álcali. Uma representação de todas as etapas deste processo é apresentada na Figura 10.

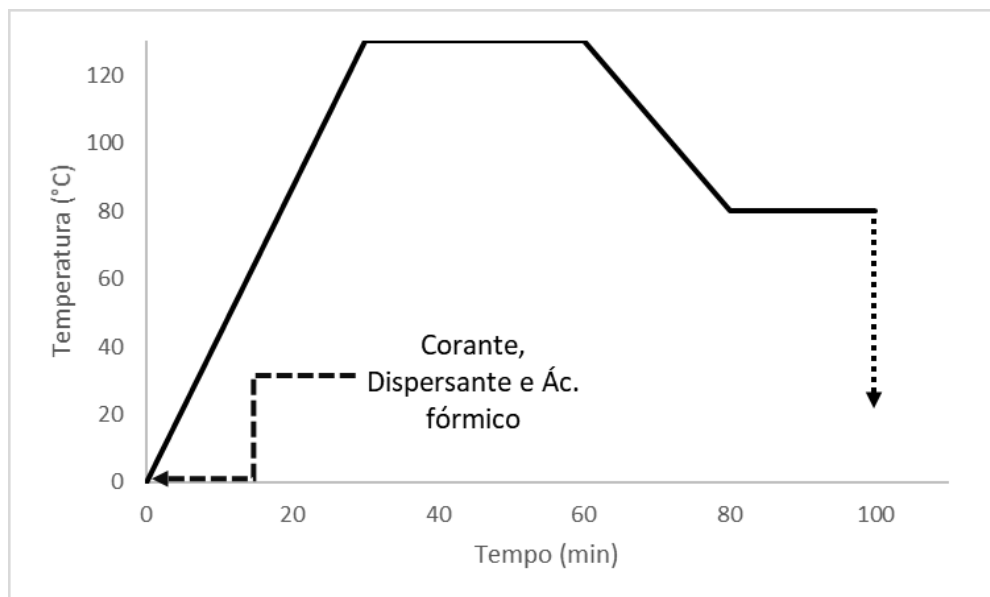
Figura 10 - Etapas do processo de tingimento com corante PR



Fonte: Autor (2019)

O processo do tingimento de poliéster foi iniciado com o aquecimento dos canecos até 130 °C. Todos os componentes do banho foram alocados no caneco no início do processo. As etapas do processo de tingimento com corante PD são ilustradas na Figura 11.

Figura 11 – Etapas do processo de tingimento com corante PD



Fonte: Autor (2019)

Após o tingimento, os efluentes gerados foram coletados e armazenados em frascos devidamente vedados para posterior utilização.

3.2.4 Caracterização das membranas

3.2.4.1 Espessura

A espessura das membranas foi determinada por meio de um micrometro analógico (marca Mitutoyo modelo MDC-25P). Foram realizadas 20 leituras aleatórias nas membranas utilizadas nos experimentos de DM e os resultados são apresentados como valor médio e desvio padrão. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP).

3.2.4.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato superficial aparente foi analisado para avaliar a hidrofobicidade de cada membrana. Para medição do ângulo de contato foi utilizado um goniômetro (marca Ramé-Hart modelo 250-F1) acompanhado de *software* de processamento de imagem (DROPIimage Advanced). Foram realizadas 10 medidas aleatórias de cada gota para obtenção de um valor médio do ângulo de contato superficial e o volume de solução utilizado para criação de cada gota foi de aproximadamente 10 μ L. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia da superfície superior das membranas, as amostras foram previamente recobertas com ouro e foram realizadas análises, com o equipamento JEOL JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME). Não foi possível a observação de imagens da seção transversal das membranas, pois as mesmas não romperam em nitrogênio líquido. A partir das imagens geradas pela MEV, a técnica de EDX foi aplicada para detectar elementos presentes na camada superficial da membrana. Para isso, um sistema de espectrometria por dispersão de energia com o *software* NORAN System SIX foi utilizado.

3.2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das membranas foram realizadas para detectar os grupos funcionais presentes em sua estrutura. Foram conduzidas 32 varreduras de cada amostra com o aparelho modelo Cary 600 Series (Agilent Technologies), com transmitância na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA).

3.2.5 Caracterização das soluções

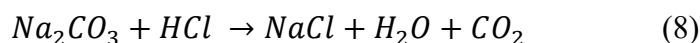
As análises das concentrações dos componentes nas soluções foram realizadas para verificação da presença ou não de cada componente no permeado, obtendo assim a influência de cada produto na eficiência da DM.

3.2.5.1 Teor de Corante

As determinações do teor de corante nas soluções foram realizadas em um espectrofotômetro de UV/visível, da marca Micronal modelo AJX-900. A curva de calibração utilizada para inferir a concentração foi obtida por Ramlow (2018) em seu trabalho, utilizando o espectrofotômetro de UV/visível com varredura e *software* UV-professional (Marca BEL Photonics modelo US-M51). Da mesma forma, o comprimento de onda (λ) utilizado foi o indicado pelo autor, sendo de 299 nm para o PD e 599 nm para o PR.

3.2.5.2 Teor de Barrilha (Na_2CO_3)

Com a finalidade de determinar o teor de barrilha em uma solução, uma titulação com ácido clorídrico (HCl) foi realizada de acordo com a estequiometria da Equação 8.



Inicialmente foi preparada uma solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram pesadas 0,5 g de uma amostra contendo Na_2CO_3 , que foi colocada em um bequer e adicionou-se 100 mL de água destilada. Desta solução, 25 mL foram retirados e transferidos para um frasco erlenmeyer. Foram adicionadas algumas gotas de fenolftaleína, que é um indicador de base, até a solução adquirir a coloração rosa. Em seguida, titulou-se HCl até a solução ficar incolor. O volume de HCl foi anotado e a concentração do titulado foi calculada utilizando a Equação 9 (BELATTO, 2009).

$$C_{\text{titulado}} \cdot V_{\text{titulado}} = C_{\text{titulante}} \cdot V_{\text{titulante}} \quad (9)$$

sendo C a concentração e V o volume da respectiva substância.

3.2.5.3 Teor de Sulfato de sódio (Na_2SO_4)

Foi realizada a determinação do teor de sulfato nas amostras utilizando o método HACH. Em 25 mL de amostra foi adicionado o conteúdo de um pacote de reagente Sulfaver 4. Agitou-se até dissolver e aguardou-se 5 min. A amostra foi então colocada em cubeta e sua absorbância foi lida no espectrofotômetro (HACH DR 5000) a 450 nm. Em seguida, a concentração foi calculada, utilizando os dados obtidos de absorbância e pela curva padrão (Figura 1 do Apêndice A), com a Equação 10.

$$y = 51,504x - 0,5981 \quad (10)$$

3.2.5.4 Teor de Surfactantes (Detergente/Dispersante)

A concentração de detergente e dispersante presentes nas amostras foram determinadas por meio de uma curva padrão para cada (Figura 2 e 3 do Apêndice A, respectivamente), que foi elaborada a partir de soluções com variadas concentrações de surfactantes, obtendo-se a Equação 11 para o detergente e a Equação 12 para o dispersante. Foram realizadas as medições da tensão superficial das soluções em um tensiômetro digital da Sigma, modelo 702, por meio do método da placa Wilhelmy, que consiste na leitura da força necessária para remover a placa da superfície do líquido. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra e a placa foi lavada com etanol e amônia, e em seguida flambada após cada análise.

$$y = -0,149x + 52,322 \quad (11)$$

$$y = -0,156x + 48,721 \quad (12)$$

3.2.5.5 Teor de Ácido Fórmico

Para determinação de ácido fórmico, uma amostra de 10 mL da solução de ácido fórmico foi diluída em água destilada, na proporção de 1:10. Em seguida, 20 mL desta solução diluída foi transferida para um erlenmeyer e foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína. Para a titulação, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol·L⁻¹, que foi adicionada gota a gota à solução contida no erlenmeyer, com agitação constante, até o ponto de viragem. O volume do titulante foi utilizado para cálculo da concentração do ácido seguindo a estequiometria da Equação 13. O procedimento foi realizado em triplicata e o volume do titulado foi encontrado conforme a Equação 7 (VOGEL, 2002).



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados são apresentados em duas etapas: inicialmente o estudo da variação da concentração de corantes, seguido da avaliação da influência de auxiliares. Para tanto, na primeira etapa foram consideradas apenas misturas sintéticas de água e corante, e na segunda etapa, tanto misturas sintéticas (água e auxiliar, água, auxiliar e corante) bem como os efluentes reais dos tingimentos realizados em bancada.

4.1 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES

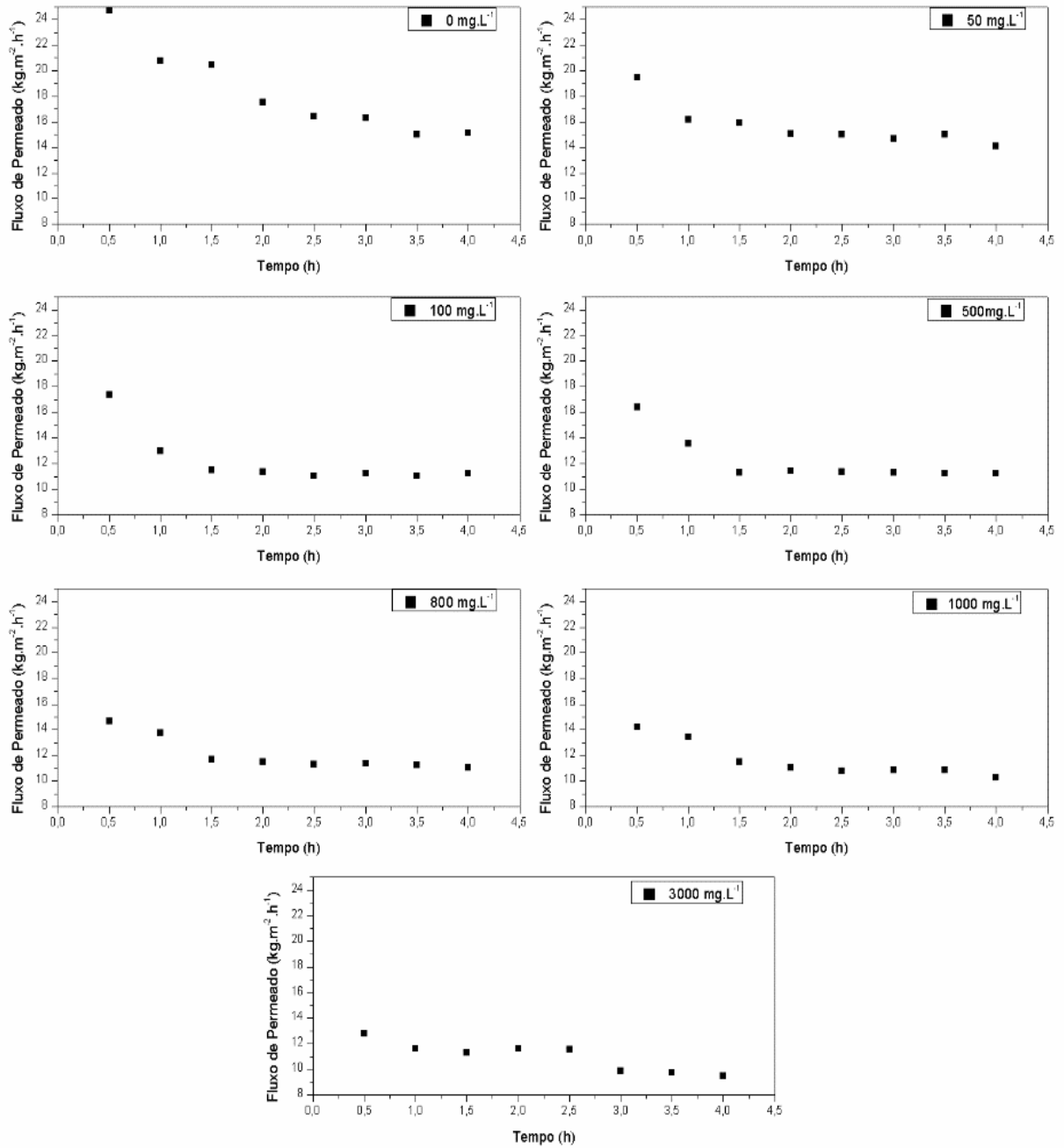
Este estudo foi realizado com o intuito de analisar a influência de diferentes concentrações de corantes PR e PD no processo de DM, uma vez que existe uma grande variabilidade de composição nos efluentes têxteis reais, incluindo concentração de corante. Além disso, a concentração de corante na descarga de uma máquina de tingimento é muito diferente de um tanque equalizador em uma ETE, por exemplo. Por esta razão, é importante avaliar qual a eficiência do processo perante diferentes cenários. Inicialmente apresenta-se os resultados individuais com os corantes reativo e disperso e, em seguida, realiza-se uma comparação considerando as diferenças entre as duas classes destes corantes.

4.1.1 Corante Reativo (PR)

4.1.1.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Cor

Os dados do fluxo de permeado de diferentes concentrações de corante PR em função do tempo são apresentados na Figura 12. Em todos os gráficos, o valor máximo de fluxo é obtido na primeira amostra coletada (30 min) e em seguida observa-se o comportamento decrescente para todas as concentrações estudadas. Khumalo *et al.* (2019), Ramlow (2018) e Chong *et al.* (2016) também relataram este efeito em suas publicações.

Figura 12 – Perfil do fluxo de permeado em função do tempo em diferentes concentrações do corante PR



Fonte: Autor (2019)

Também se observou que o fluxo decai no decorrer do tempo do processo devido ao aumento da concentração de corante na solução de alimentação, que ocorre com a contínua permeação de água para o permeado. Este fenômeno foi estudado por De Sousa Silva *et al.*

(2019), que observou o comportamento do fluxo de permeado durante 24 h em uma DM e relatou uma queda de aproximadamente 37,8% para a solução de corante PR em uma concentração inicial de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Khumalo *et al.* (2019) também obteve uma diminuição do fluxo com o tempo, que foi de aproximadamente 35% em 6 h de ensaio. Os autores também atribuíram este fato ao aumento da concentração de corante na solução de alimentação durante o ensaio. No presente trabalho, foi obtido um aumento de até $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na concentração da alimentação ao longo das 4 h de experimento, como por exemplo na solução de água e corante PR que iniciou com um concentração de corante de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e ao final estava com $1098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtendo uma redução de aproximadamente 30% no fluxo de permeado.

No experimento realizado somente com água deionizada como solução de alimentação, houve um decaimento total de 38% do fluxo durante o experimento (4 h), sendo a maior queda observada entre todos os ensaios. Apesar disso, o fluxo final de permeado ainda se mantém maior do que os fluxos dos processos seguintes. Este fato pode ser explicado pois no lado da solução de alimentação, o soluto provoca o abaixamento da pressão de vapor quando comparado à pressão de vapor da água pura na mesma temperatura, provocando esta queda de fluxo observada nos experimentos com corante. Ramlow (2018) também observou um alto fluxo de permeado no processo de DM quando a solução de alimentação foi composta somente por água, obtendo um $J_{\text{final}}=12,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para a membrana de PTFE, valor este menor do que o do presente trabalho ($J_{\text{final}}=15,13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

A alta taxa de decaimento obtida com a solução de água pura pode ter sido causada pelo fato de que como não há a presença de solutos, não há interferência de espécies na evaporação do líquido, gerando um maior fluxo de vapor na fase inicial do experimento até atingir a estabilidade presente no processo de DM.

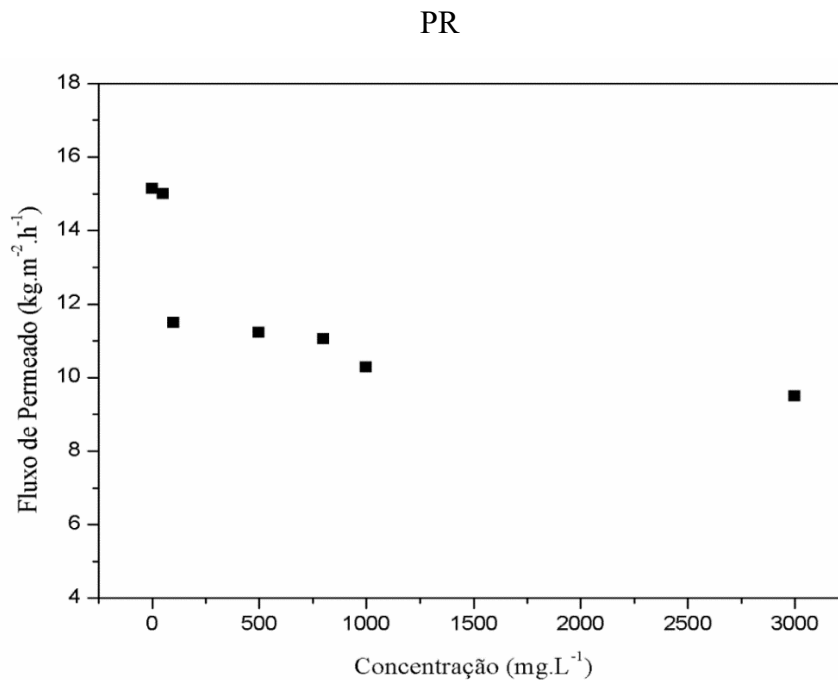
As camadas limites que se estabelecem nas interfaces da membrana também interferem na formação da pressão de vapor das soluções, pois as temperaturas nos seios dos líquidos diferem das temperaturas na interface das membranas. Essa resistência à transferência de calor tem uma variação maior no início dos experimentos, quando está ocorrendo a estabilização das condições operacionais, logo as variações de temperatura são maiores, resultando em maior variação de fluxo.

Quando comparadas a taxa de decaimento dos fluxos das diferentes concentrações de PR em função do tempo, observa-se que este valor varia entre 27-30% durante todo o experimento. Criscuoli *et al.* (2008) também obteve uma queda de aproximadamente 27% em um processo de DM com solução sintética de corante PR com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

porém na configuração de DMV. Segundo Camacho *et al.* (2013), esta configuração pode produzir uma maior força motriz que as outras em mesmas temperaturas devido ao fato de que a pressão de vapor no lado do permeado pode ser reduzida a quase zero. Logo, isto afirma o potencial da DMCD para o tratamento de águas residuais têxteis, já que a taxa de queda foi praticamente a mesma de uma configuração considerada mais eficiente.

Os fluxos finais de cada experimento diminuíram à medida que a concentração de soluto foi aumentada, iniciando com um $J_{\text{final}}=15,13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ em $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e obtendo $J_{\text{final}}=9,50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ em $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtendo uma queda de 37% no fluxo, como pode ser observado na Figura 13. Chong *et al.* (2016) obteve uma redução de aproximadamente 21% no fluxo final de permeado quando aumentou a concentração de corante reativo de 20 para $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando uma tendência de aumento da porcentagem de queda quando há aumento da concentração de solutos.

Figura 13 – Fluxo de permeado final em função da concentração de alimentação para corante



Fonte: Autor (2019)

Pode-se inferir então que o fluxo diminui devido ao aumento da carga de corante, causando uma retenção de resíduos na superfície da membrana que bloqueia parcialmente os

seus poros e induz a polarização de concentração. Este fenômeno também foi relatado por An *et al.* (2016) e Khumalo *et al.* (2019) em seus estudos com soluções sintéticas de corantes.

Segundo Criscuoli *et al.* (2008), os valores de fluxo maiores em concentrações menores também podem ser provavelmente atribuídos ao fato de que a dinâmica de fluidos dentro do sistema é capaz de manter as espécies de corantes mais "em suspensão", mais longe da superfície da membrana, levando a uma redução de incrustações

Mokhtar *et al.* (2015) relatou um fluxo médio de permeado de $9,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para a concentração de corante PR de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em DM utilizando membranas de PVDF, enquanto o fluxo médio obtido neste trabalho para a mesma concentração foi de $15,67 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Isto mostra que a membrana de PTFE apresenta maiores valores de fluxo, confirmando sua alta porosidade.

A rejeição de cor é outro parâmetro extremamente importante na análise do desempenho da DM. Foi obtida uma taxa de 100% de rejeição de corante PR em todas as concentrações no presente trabalho. Nas publicações de Mokhtar *et al.* (2015), Ramlow (2018) e De Sousa Silva *et al.* (2019) também foram alcançadas altas taxas de rejeição de cor, todas acima de 98% para esta classe de corante. Este fato pode ser atribuído à alta hidrofobicidade das membranas de PTFE que influencia diretamente na repulsão das gotas das soluções sobre a superfície das membranas, dificultando a permeação de solutos pelos poros das membranas.

4.1.1.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das diferentes concentrações de corante PR na solução de alimentação são apresentados na Tabela 9. Não houve variação expressiva nos resultados, indicando que as estruturas das membranas não foram alteradas pela interação com o PR. Ou seja, mesmo com a redução do fluxo observada em relação ao aumento da concentração de corante, é possível considerar que não houve deposição do corante na forma de uma camada superficial na membrana, pois sua espessura não se alterou.

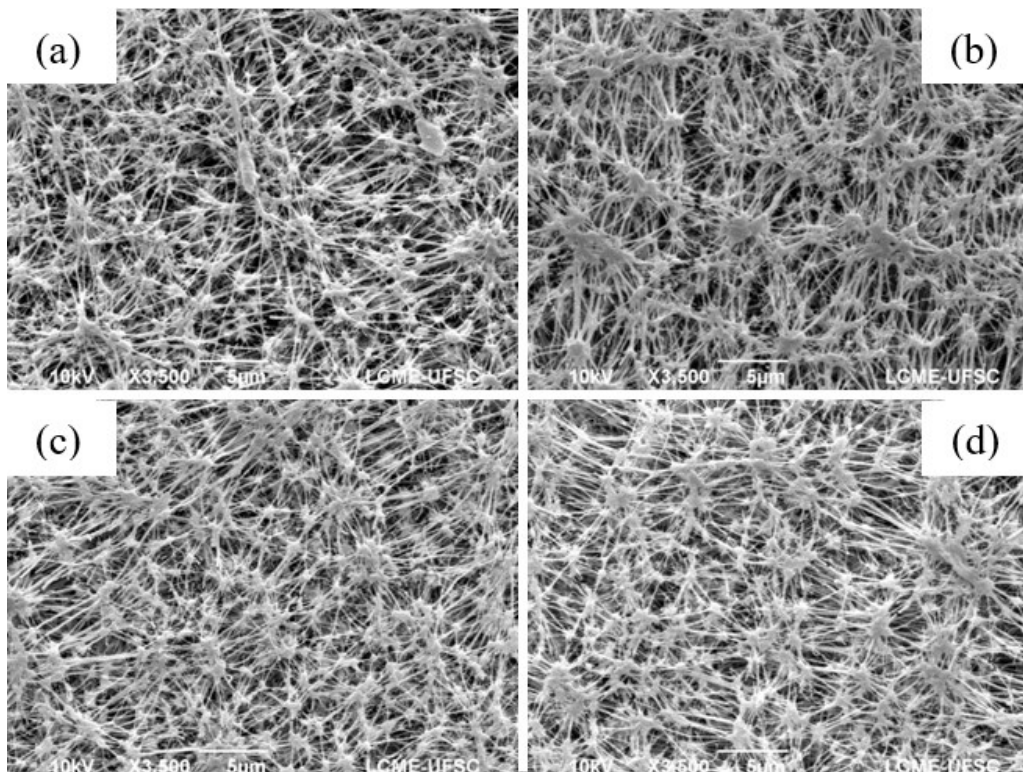
A caracterização das membranas por imagens foi realizada por meio do MEV, com microfotografias ampliadas 3.500x, para visualização da morfologia do material. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 14.

Tabela 9 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com diferentes concentrações de PR na solução de alimentação

Concentração de PR na Solução de Alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Espessura (μm)
0	220 ± 1
50	221 ± 1
100	220 ± 2
500	221 ± 1
800	220 ± 2
1.000	220 ± 2
3.000	221 ± 2

Fonte: Autor (2019)

Figura 14 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com concentrações de PR de (a) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na solução de alimentação

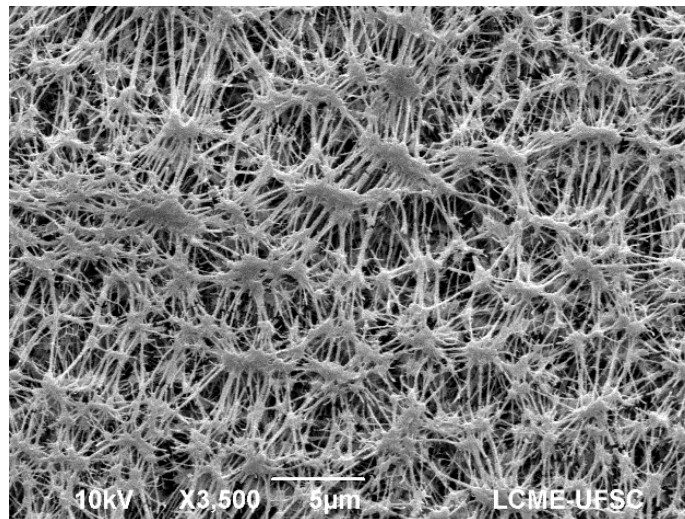


Fonte: Autor (2019)

Pelas microfotografias é possível observar a alta porosidade da membrana de PTFE. É notado também a presença de poros em todas as imagens, havendo uma diminuição mais perceptível visualmente na concentração de $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em comparação com a imagem da membrana intacta (Figura 15), possivelmente devido a depósitos de solutos na superfície das membranas. Porém, mesmo com tal deposição na membrana submetida ao experimento com a mais alta concentração, observa-se que a porosidade ainda é elevada, o que corrobora os resultados obtidos anteriores em que indicou-se que a estrutura da membrana não foi alterada.

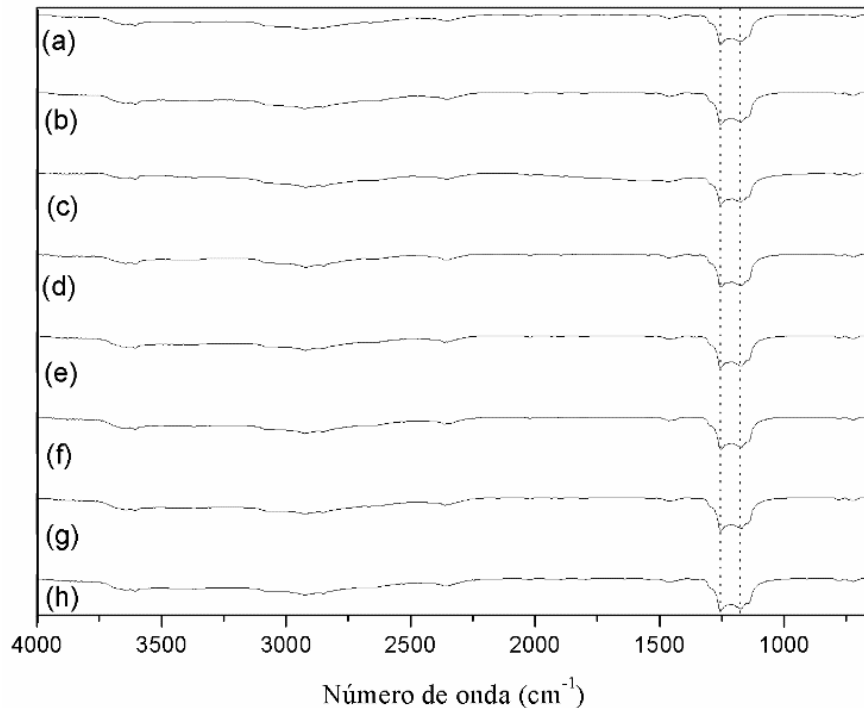
Análises de EDX também foram realizadas e os resultados são apresentados no Apêndice B. A presença dos elementos carbono, flúor, nitrogênio e oxigênio foi detectada, indicando a presença de componentes residuais do corante nas superfícies das membranas. Este fato pode ser explicado pelas interações físico-químicas que ocorrem entre as estruturas dos compostos durante a DM. Porém, estas interações não afetaram a rejeição de cor para este corante em nenhuma das concentrações estudadas.

Figura 15 – Imagem de MEV da membrana intacta



Fonte: Autor (2019)

Figura 16 – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação com concentrações de corante PR de (b) $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (e) $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (f) $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (g) $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (h) $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2019)

Por meio da técnica de FTIR, foi possível observar que os grupos funcionais das membranas não foram alterados pelas partículas de corante. Os resultados das análises de FTIR são apresentados na Figura 16. Os picos evidenciados nas regiões de 1205 e 1153 cm^{-1} estão relacionados à presença de ligações C-F e indicam a presença do PTFE.

O contato da água com a superfície da membrana produz uma tensão superficial, por isso a medida do ângulo de contato se torna tão importante como caracterização do molhamento da membrana. (KHUMALO *et al.*, 2019). Uma característica importante da membrana de PTFE é que a mesma apresenta um ângulo de contato maior que 90° devido à sua alta capacidade hidrofóbica. Na Tabela 10 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas. Não houve grande alteração na medida do ângulo frente às diferentes concentrações de corante PR uma vez que o ângulo obtido com a mais alta concentração corresponde a 97% do obtido com membrana intacta. Porém, as medidas apresentaram uma tendência de declínio quando a concentração de soluto

aumenta. Isto indica que as interações entre a membrana e esta classe de corante, nas concentrações estudadas, não influenciaram na hidrofobicidade da membrana. De Sousa Silva *et al.* (2019) também observou um baixo declínio dos ângulos de contato entre a membrana de PTFE e soluções sintéticas de corante PR, sendo esta queda de 12,8% em durante um processo de DM de 24 h, no qual a concentração da alimentação aumentava no decorrer do tempo.

Tabela 10 – Ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas com diferentes concentrações de PR

Concentração de PR na Solução de Alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ângulo de Contato
0	127 ± 2
50	127 ± 3
500	126 ± 1
800	126 ± 2
3.000	124 ± 1

Fonte: Autor (2019)

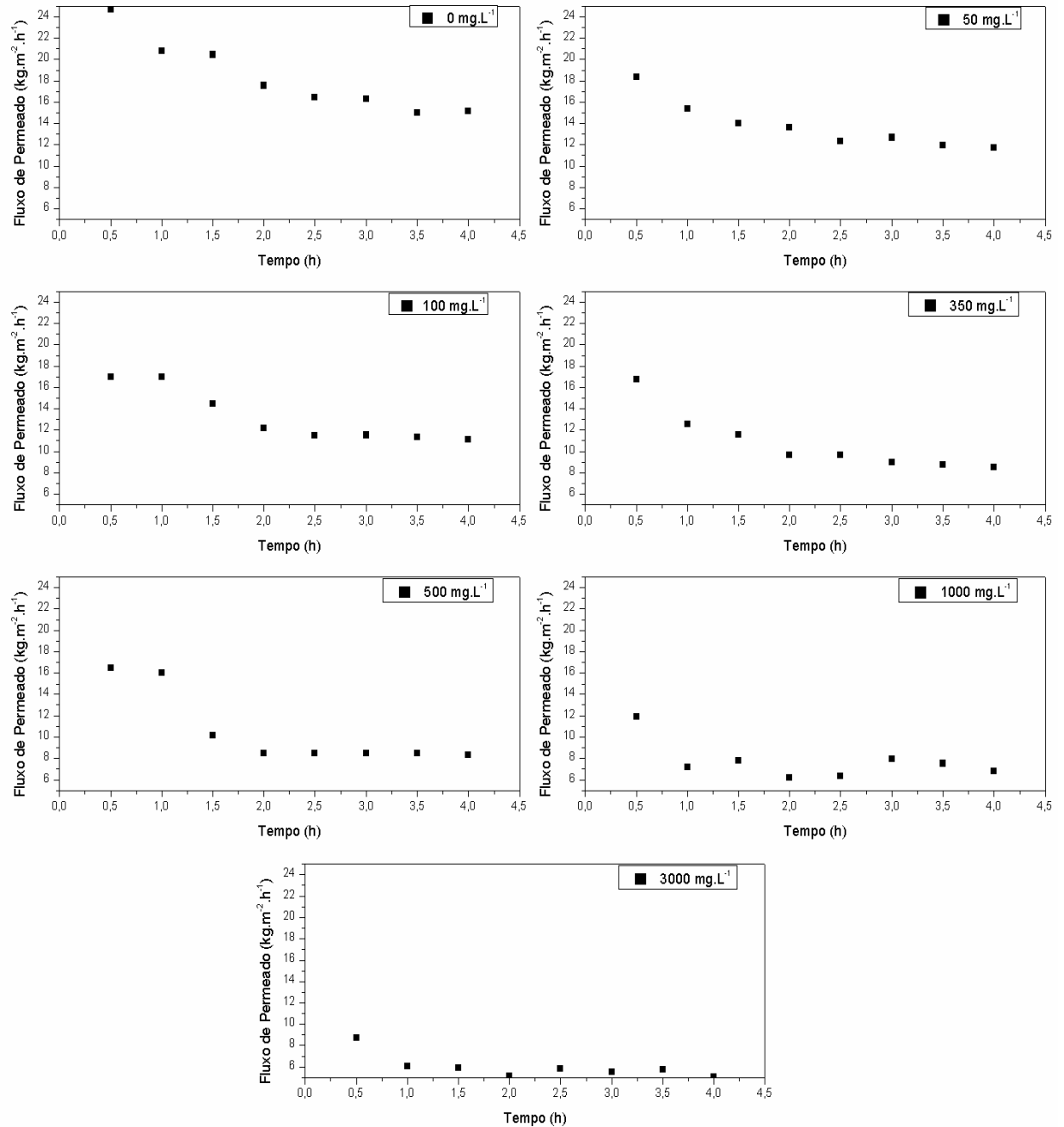
4.1.2 Corante Disperso (PD)

4.1.2.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Cor

O fluxo de permeado frente a diferentes concentrações de corante PD na solução de alimentação também apresentou uma diminuição em relação ao tempo e à medida que a concentração foi aumentada. Tais resultados são apresentados na Figura 17.

Em uma análise da taxa de queda de fluxo em função do tempo, percebe-se uma diminuição de 40 a 50% nos experimentos com concentrações a partir de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Isto mostra que a variação de concentração do corante PD influencia diretamente no desempenho do processo de DM. Li *et al.* (2018) avaliou o fluxo de permeado quando há a presença de corantes dispersos na solução de alimentação na DMCD e observou que o fluxo diminuiu devido à acumulação de sólidos suspensos (corantes dispersos) na superfície da membrana, bloqueando os poros e causando *fouling*.

Figura 17 – Perfil do fluxo de permeado em função do tempo em diferentes concentrações do corante PD



Fonte: Autor (2019)

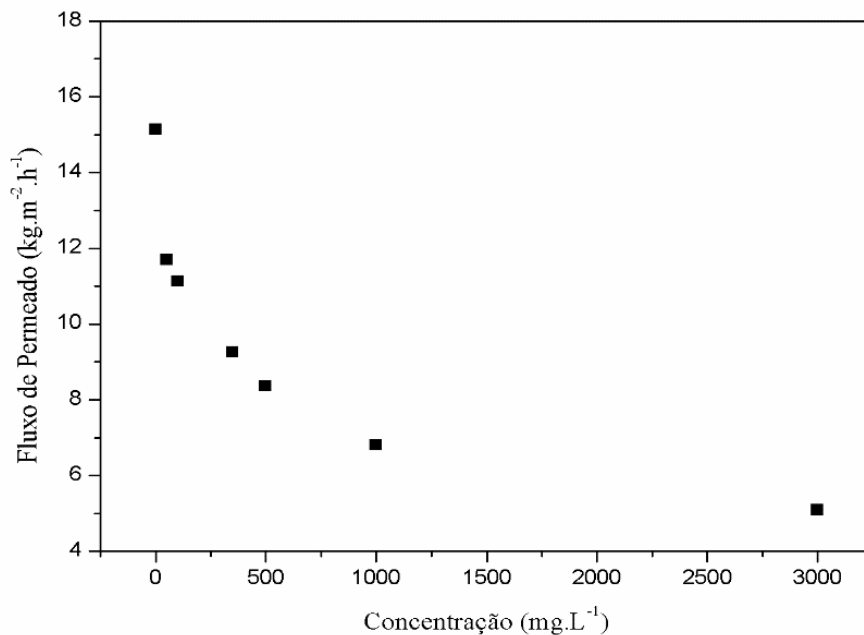
A taxa de decaimento obtida com a solução de PD nas diferentes concentrações de corantes durante as 4h de experimento se mostra maior quando comparada às mesmas

concentrações em soluções de PR, mostrando que a taxa de perda do fluxo é maior com o disperso. E o decaimento ainda se acentua quando há o aumento de concentração. Este comportamento pode ser causado pelas partículas menores do PD que se depositam nos poros das membranas, reduzindo a passagem de vapor pelos poros da membrana. Isso também resulta em um maior tempo necessário para estabilização do fluxo com as soluções de PD.

De Sousa Silva *et al.* (2019) obteve um $J_{\text{méd}}=18 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ em seu experimento com corante PD com concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando membrana de PTFE, sob as mesmas condições operacionais. No presente trabalho, para uma concentração de PD de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o fluxo obtido foi $J_{\text{méd}}=13,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Isto demonstra uma grande influência desta classe de corantes no desempenho da DMCD, pois o fluxo decai aproximadamente 25% com o aumento da concentração de solutos quando comparados os resultados dos dois trabalhos.

Assim, como foi observado com o PR, os fluxos finais de cada experimento com PD diminuíram à medida que a concentração de soluto foi aumentada, iniciando com um $J_{\text{final}}=15,13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ em $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e obtendo $J_{\text{final}}= 5,10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ em $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxo de permeado final em função da concentração de alimentação para corante PD



Fonte: Autor (2019)

Porém, a queda do fluxo com esta classe de corantes foi maior, aproximadamente 66%, indicando um aumento na deposição de partículas do PD na superfície da membrana. Ramlow (2018) e Silva (2019) também relataram este efeito em suas publicações.

Os corantes dispersos são insolúveis em água, o que pode explicar a maior precipitação de suas partículas na camada superficial da membrana, reduzindo assim o fluxo de permeado. Isto mostra que as características dos corantes influenciam na performance da DM.

Apesar do baixo fluxo, a rejeição de cor se manteve alta, apresentando uma rejeição de 100% para os experimentos com concentração de até $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 98% para 1.000 e 3.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando que apesar da precipitação de solutos na superfície da membrana, a alta hidrofobicidade do PTFE mantém o efeito de repulsão das gotas da solução de alimentação.

4.1.2.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das diferentes concentrações de corante PD na solução de alimentação são apresentados na Tabela 11. Houve um aumento de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ na espessura em relação à membrana utilizada no experimento sem a presença de corante, indicando que em comparação com o PR, o PD apresenta uma maior deposição sobre a membrana.

Tabela 11 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com diferentes concentrações de PD na solução de alimentação

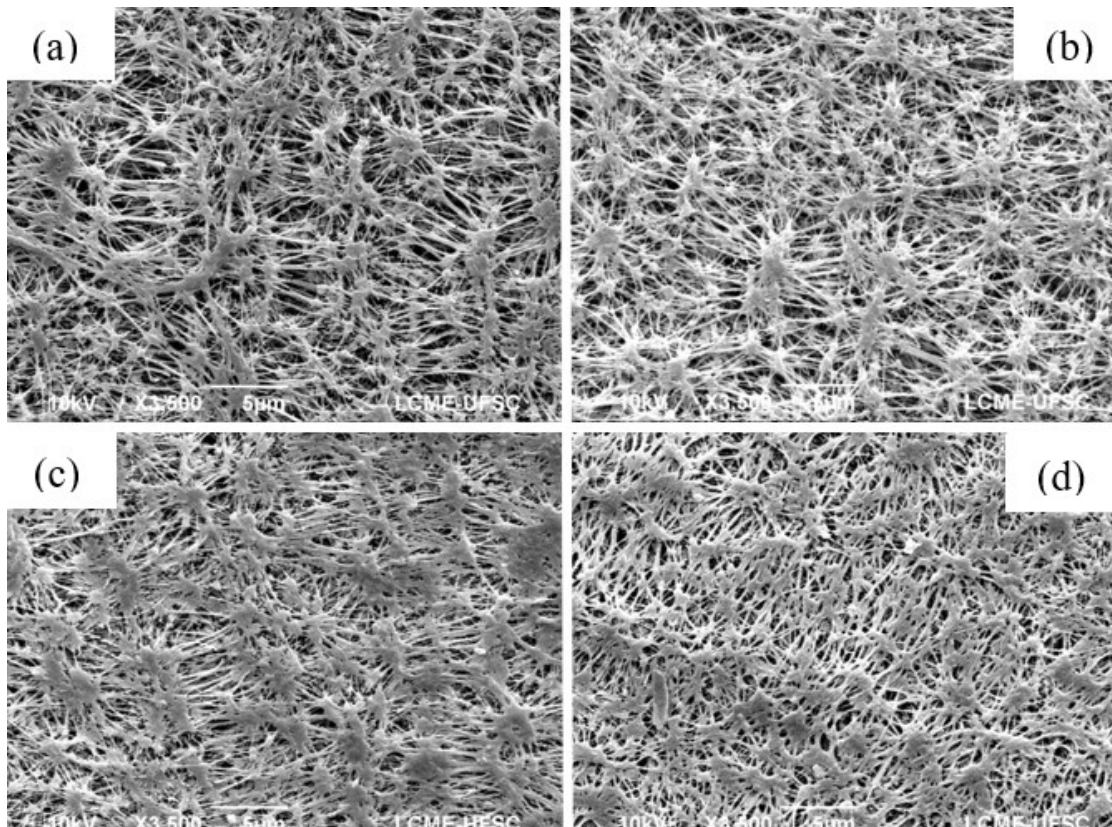
Concentração de PD na Solução de Alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Espessura (μm)
0	220 ± 1
50	229 ± 2
100	228 ± 1
350	231 ± 1
500	229 ± 3
1.000	231 ± 2
3.000	231 ± 2

Fonte: Autor (2019)

A caracterização das membranas contaminadas com PD por imagens também foi realizada por meio do MEV, com microfotografias ampliadas 3500x, para visualização da morfologia do material. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 19.

Pelas microfotografias é notável a diminuição de poros das membranas com o aumento da concentração de corante. Pode-se observar que há uma maior diminuição da porosidade na concentração de 500 e 3.000 mg·L⁻¹ em comparação com a membrana intacta (Figura 15), indicando que altas concentrações desta classe de corante influenciam no processo. Visualmente também observa-se que há diferenças quando compara-se com os resultados obtidos com o corante reativo.

Figura 19 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com concentrações de PD na solução de alimentação de (a) 50 mg·L⁻¹, (b) 350 mg·L⁻¹, (c) 500 mg·L⁻¹ e (d) 3.000 mg·L⁻¹



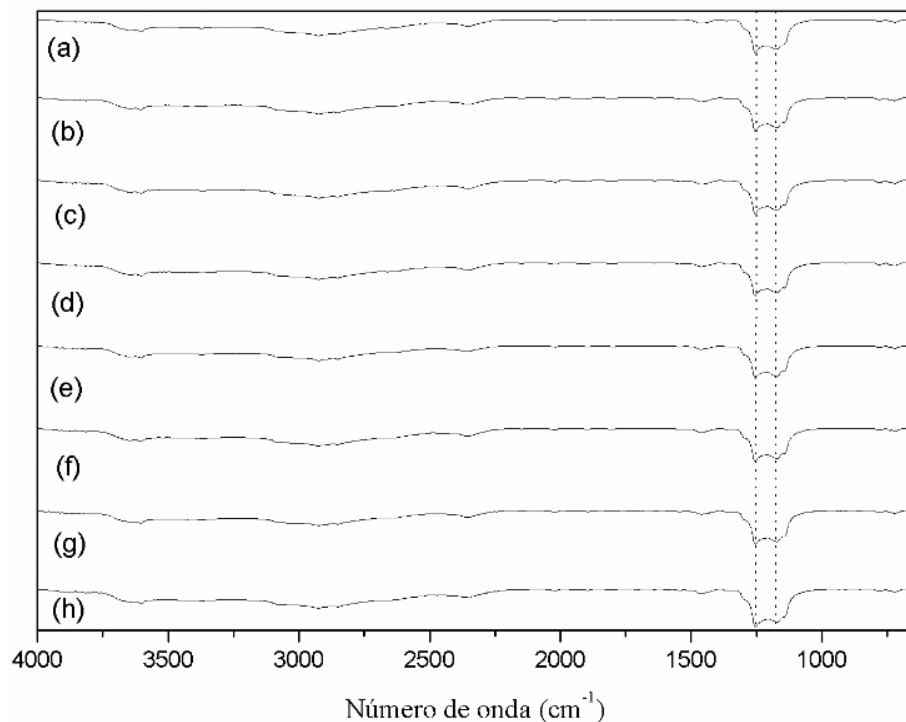
Fonte: Autor (2019)

Análises de EDX também foram realizadas e os resultados são apresentados no Apêndice C. A presença dos elementos carbono, flúor, nitrogênio e oxigênio foi detectada,

assim como nos experimentos com PR, indicando a presença de componentes residuais do corante nas superfícies das membranas. Este fato pode ser explicado pelas interações físico-químicas que ocorrem entre as estruturas dos compostos durante a DM. Porém, estas interações também não afetaram a rejeição de cor para este corante.

Por meio da técnica de FTIR, foram evidenciados picos nas regiões de 1205 e 1153 cm^{-1} , que estão relacionados à presença de ligações C-F e indicam a presença do PTFE. Com isto, foi possível observar que os grupos funcionais das membranas não foram alterados pelas partículas de corante. Os resultados das análises de FTIR são apresentados na Figura 20. Silva (2019) também obteve estes mesmos picos em seu estudo quando realizou análises de FTIR em membranas contaminadas com corantes PD.

Figura 20 – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação com concentrações de corante PD de (b) $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (e) $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (f) $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (g) $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (h) $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2019)

Na Tabela 12 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas de PD. Percebe-se uma queda até 13% na medida do ângulo frente às diferentes concentrações de corante. A diminuição mais considerável ocorre na concentração de $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, quando o ângulo cai para 112, valor este que corresponde a 88% do obtido com a membrana intacta. Porém, este resultado ainda mantém o caráter hidrofóbico da membrana, já que ângulos acima de 90° caracterizam este parâmetro. Este declínio mostra que em altas concentrações de PD pode haver uma queda do ângulo de contato, possivelmente causado pelo *fouling*. Em concentrações ainda maiores, este efeito poderia causar o molhamento da membrana.

Tabela 12 – Ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas com diferentes concentrações de PD

Concentração de PD na Solução de Alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ângulo de Contato
0	127 ± 2
50	123 ± 1
350	123 ± 1
500	122 ± 3
3.000	112 ± 2

Fonte: Autor (2019)

4.1.3 Comparação entre as classes de corantes

Um fato importante a ser observado é em relação à diminuição de fluxo quando comparam-se as classes de corante. Os experimentos com corante disperso apresentaram fluxos menores que os com o corante reativo, em alguns casos chegando a uma queda de até 46% no fluxo, como por exemplo na concentração de $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De fato, dentre todas as concentrações testadas, com esta obteve-se a maior taxa de decaimento.

Também foi notado um aumento progressivo na diferença de fluxos (Tabela 13) entre os corantes quando em mesmas concentrações, ou seja, quanto maior a concentração de corante, maior a queda do fluxo do PD em relação ao PR. Este resultado é importante visto que não se tem conhecimento dessa comparação na literatura. Ainda, este comportamento

pode ser explicado pelas características observadas nas membranas, que sempre foram mais acentuadas negativamente à medida que a concentração estudada aumentou.

Tabela 13 – Taxa de decaimento do fluxo de permeado entre o PR e PD frente à diferentes concentrações dos corantes

Concentração de Corante na Solução de Alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Taxa de Decaimento (%)
50	21
100	24
500	25
1.000	33
3.000	46

Fonte: Autor (2019)

O corante PD é formado por uma mistura de corantes dispersos com massa molar menor em relação ao PR. Além disso, possui estruturas menores, o que influencia na permeabilidade do processo. Segundo Criscuoli *et al.* (2008), corantes com massas molares maiores têm relativamente maiores taxas de fluxo de permeado. Este resultado indica que a performance da membrana é dependente da massa molar das espécies contidas nas soluções a serem tratadas. Isto pode explicar os menores fluxos de permeado obtidos na DM com corante PD em relação ao PR, que possui massa molar maior.

Conforme citado por Shang (2012), os corantes dispersos são relativamente insolúveis em água, o que leva a uma maior precipitação de corante na superfície da membrana, reduzindo assim o fluxo de permeado. Observa-se então que o fluxo de permeado também está fortemente relacionado às propriedades químicas dos corantes e sua interação com a membrana. Neste trabalho, nas análises de MEV, foi observado que o corante PD causou um maior bloqueio dos poros da membrana do que o PR quando em altas concentrações, reduzindo a área de transferência de massa e consequentemente o fluxo de permeado.

Também, a redução no ângulo de contato ($\text{PD} < \text{PR}$) foi observada nas análises. Ramlow (2018) relatou uma diminuição do ângulo de contato de membranas contaminadas se

comparadas às membranas intactas quando avaliou os mesmos corantes e membrana. Porém, nas soluções testadas, com concentrações de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o autor obteve ângulos maiores para o corante PD. Este resultado, em conjunto com os obtidos neste trabalho, indicam que à medida que a concentração de corante aumenta, há uma maior deposição de partículas do corante PD na camada superficial da membrana. Isto pode facilitar a permeação do corante entre os poros, reduzindo assim os valores do ângulo de contato nestes experimentos. Este efeito também pode explicar o aumento de 4% nas espessuras das membranas contaminadas com PD.

A redução de até 2% na rejeição de cor para o PD no processo de DM em altas concentrações também pode ser explicado pela deposição de solutos. Ainda assim, a DMCD manteve sua eficiência na remoção do corante.

4.2 MISTURAS MULTICOMPONENTES

Os resultados dos experimentos realizados com águas residuais do banho de tingimento e banhos sintéticos de cada auxiliar (barrilha, sulfato de sódio, detergente, dispersante e ácido fórmico) com água e também auxiliar, corante PR e água são apresentados a seguir, para análise das interações e comportamento destes no processo de DM.

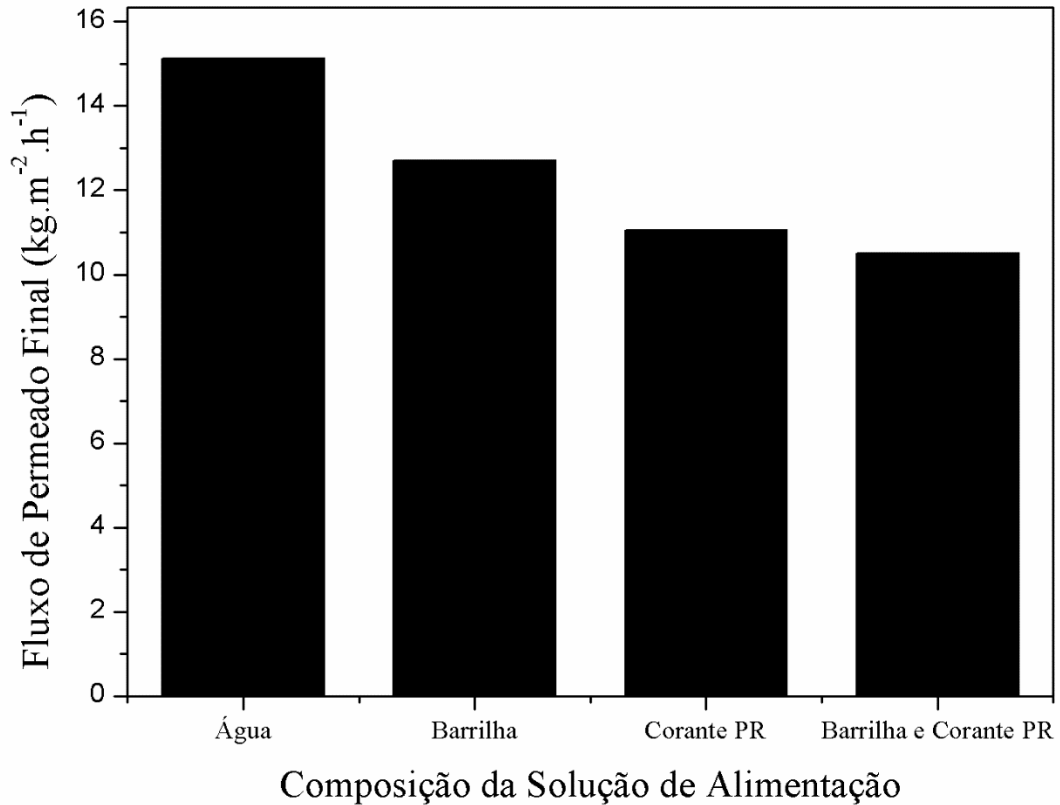
4.2.1 Soluções com sais (sulfato de sódio e barrilha)

Neste item apresenta-se os resultados referentes as misturas com a presença de sais, tanto o utilizado no tingimento com corante reativo, quanto o com corante disperso. Esta comparação é realizada em virtude de que processos de DM são largamente estudados com sais, porém não combinados com corantes.

4.2.1.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos

Foram realizados experimentos com soluções de água e sal e também água, sal e corante PR, com ambos os sais, para avaliação da influência destes componentes na DM. Nas Figuras 21 e 22 são apresentados os dados do fluxo de permeado final em função de diferentes componentes que compuseram a solução de alimentação.

Figura 21 – Fluxo de permeado final para soluções com água, barrilha, PR e barrilha e PR

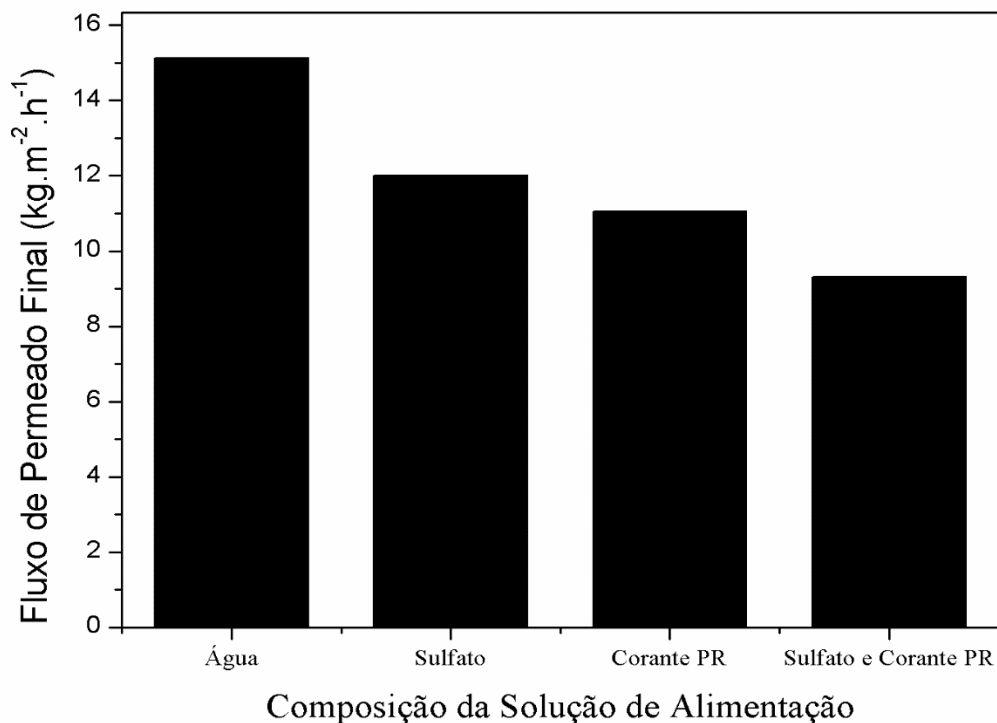


Fonte: Autor (2019)

O fluxo final de permeado da DM realizada com solução de água e barrilha foi $J_{\text{final}}=12,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Pode ser observada uma diminuição do fluxo quando comparado ao fluxo obtido quando utilizada somente água na alimentação e este fato pode ser explicado pelo aumento de solutos. Hou *et al.* (2014) observou um $J=12,20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ em uma DMCD com uma solução de água e NaCl, este com concentração de $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. O autor observou que mesmo em um processo longo (300 h), o fluxo de permeado manteve estável durante todo o experimento. Percebe-se então que o aumento da concentração de sal entre os dois trabalhos não promoveu grande interferência no fluxo de permeado, mesmo sendo a barrilha um sal básico, diferente do NaCl, que é neutro. Sendo assim, não houve interação dos sais quanto às suas características iônicas. Banat *et al.*, (2005), Mokhtar *et al.* (2015) e Laqbaqbi *et al.* (2019) também investigaram a influência de sais no processo de DM e constataram que não há efeito significativo na força motriz do fluxo de vapor.

Foi obtido um fluxo final de permeado de $J_{\text{final}}=12 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para a DM com solução de água e sulfato de sódio. Adham *et al.* (2013) estudou o desempenho da DMCD com membrana de PTFE frente à diferentes concentrações de sais em um processo de dessalinização. O autor relatou uma alta capacidade de produção de água com qualidade e também que a concentração de sal entre $0,1$ e $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ não afetou o fluxo de permeado. Este fato pode explicar a diferença de apenas 7% entre os fluxos de barrilha e sulfato de sódio.

Figura 22 – Fluxo de permeado final para soluções com água, sulfato de sódio, PR e sulfato de sódio e PR



Fonte: Autor (2019)

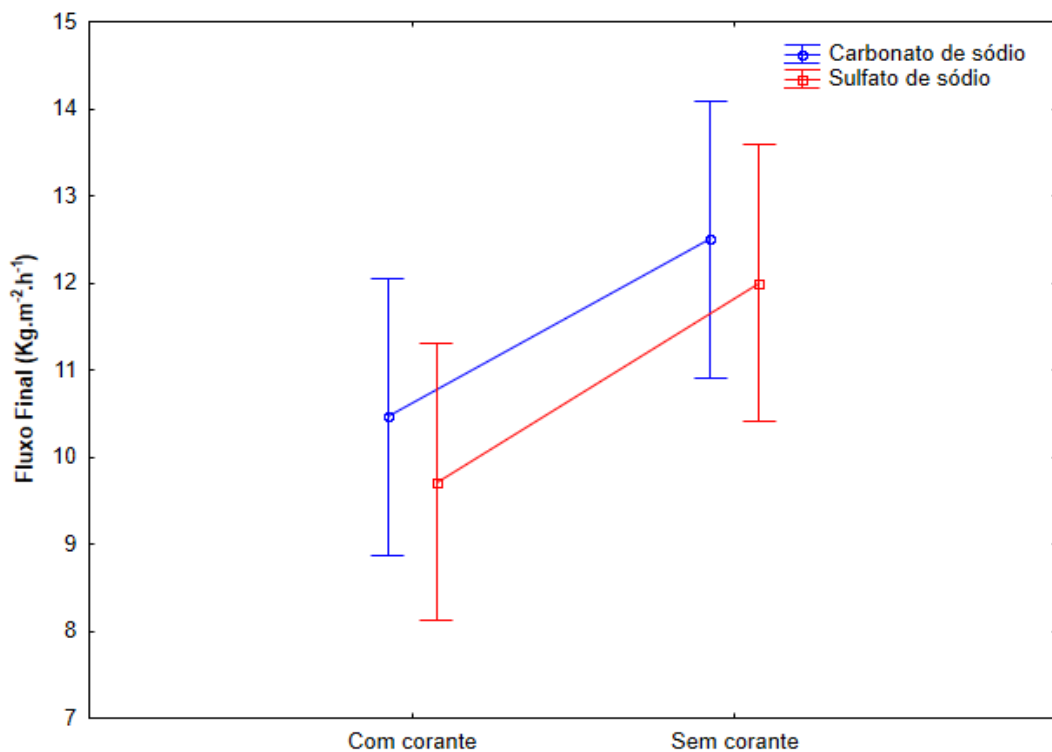
Nos processos realizados com as misturas de água, sal e corante foi observada uma queda no fluxo de permeado em relação aos realizados somente com água e corante, sendo esta de 9% para as soluções contendo sulfato de sódio e de 5% para barrilha. Isto pode ser explicado pela maior concentração de solutos, tanto que a diminuição do fluxo para a solução de sulfato e corante apresenta um maior decaimento do que a solução de barrilha e corante, pois a concentração de sulfato é 56% maior que a de barrilha.

Ainda, observa-se nos dois casos que a tendência é a redução do fluxo quando a solução de corante e água é utilizada. Isto indica que independente da classe de corante e do

tipo de sal utilizado, a presença deste último permite maior fluxo de permeado do que a presença somente do corante. Esta tendência continua decrescente quando a mistura é com água, sal e corante, corroborando que a maior concentração de solutos (independente do tipo) irá resultar em declínio do fluxo.

Estatisticamente não foi verificada diferença significativa ($p \leq 0,05$) para os fluxos relativos a ambos os sais, quando na presença ou não de corante, como pode ser observado na Figura 23. Isto mostra que mesmo com a diminuição de fluxo quando o corante é adicionado, esta alteração não é considerada relevante estatisticamente.

Figura 23 – Análise estatística dos fluxos das soluções de carbonato de sódio e sulfato de sódio com e sem corante



Fonte: Autor (2019)

Não foram encontrados resíduos de sais nas soluções de permeado, obtendo uma rejeição de 100% para estes auxiliares. Adham *et al.* (2013) e Hou *et al.* (2014) também relataram rejeições >99% em suas publicações, corroborando os resultados encontrados nestes

trabalhos. A rejeição de cor também foi de 100%, assim como foi obtido com a solução de água e corante na mesma concentração.

4.2.1.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das soluções com a presença de sulfato de sódio e barrilha na solução de alimentação são apresentados na Tabela 14. Não houve variação expressiva nos resultados das membranas, indicando que as estruturas das membranas não foram alteradas pela interação com estes sais, mesmo estando ambos em concentrações diferentes ou com a presença do corante PR.

Tabela 14 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções de sais

Composição da Solução de Alimentação	Espessura (μm)
Barrilha	221 ± 2
Barrilha e Corante PR	222 ± 1
Sulfato de sódio	220 ± 2
Sulfato de sódio e Corante PR	223 ± 2

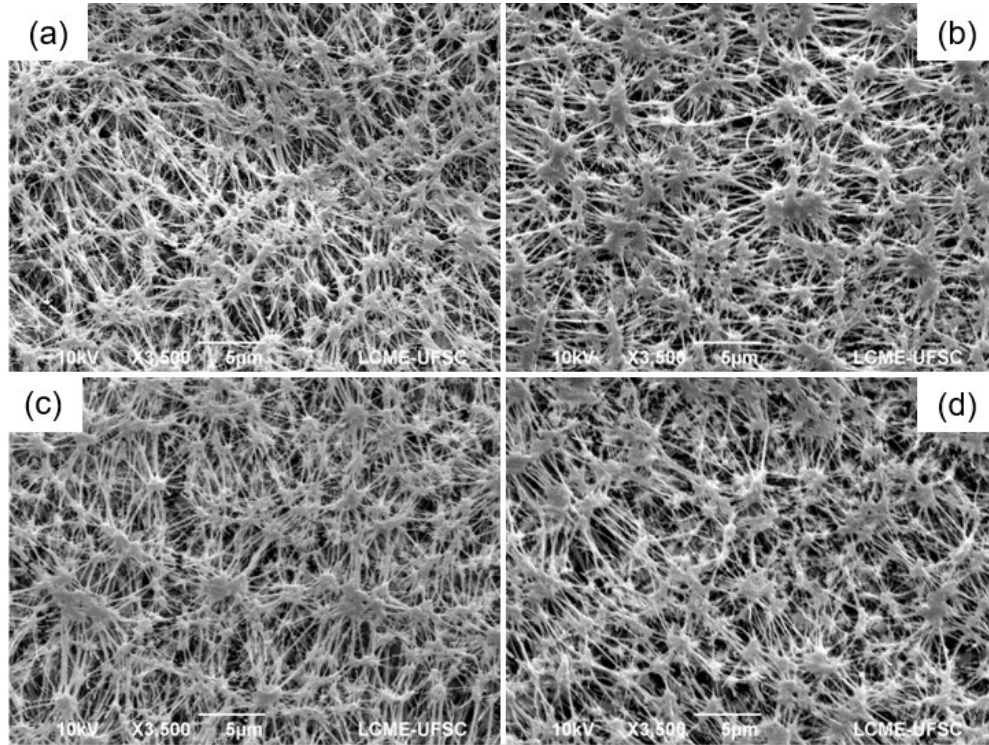
Fonte: Autor (2019)

As imagens obtidas pela análise de MEV são apresentadas na Figura 24. Pelas microfotografias não é possível observar alguma alteração expressiva, corroborando o fato de que os sais não alteraram a camada da membrana.

Os resultados das análises de EDX são apresentados no Apêndice D. A presença dos elementos carbono, flúor, nitrogênio e sódio foi detectada, indicando a presença de componentes dos sais nas superfícies das membranas. Este fato também pode ser explicado pelas interações físico-químicas que ocorrem entre as estruturas dos compostos durante a DM.

Por meio da técnica de FTIR, pode-se observar que os grupos funcionais das membranas não foram alterados pelas partículas dos compostos presentes nas soluções. Os resultados desta técnica são exibidos no Apêndice E

Figura 24 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções aquosas com (a) barrilha, (b) barrilha e corante PR, (c) sulfato de sódio e (d) sulfato de sódio e corante PR



Fonte: Autor (2019)

Na Tabela 15 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas. Não houve alteração relevante na medida do ângulo frente às diferentes composições da alimentação.

Tabela 15 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Ângulo de contato
Barrilha	125 ± 2
Barrilha e Corante PR	126 ± 1
Sulfato de sódio	127 ± 2
Sulfato de sódio e Corante PR	125 ± 2

Fonte: Autor (2019)

Estes resultados mostram que os sais não tiveram expressiva influência no processo de DM. Isto pode ser explicado pela grande gama de estudos já consolidados do processo de DM aplicado à dessalinização, que otimizaram as membranas e a DMCD para que os sais não afetassem este tipo de processo.

Pangarkar *et al.* (2010) relatou uma rejeição de sal de 100% em uma DM com solução salina com concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, e esta taxa não foi afetada pelo aumento da concentração de alimentação. O autor descreveu o alto potencial do uso da DM para operações em soluções com altas concentrações de sais. Xu *et al.* (2016) também relatou a alta eficiência do processo de DM frente a altas salinidades, pois tanto o fluxo de permeado quanto a rejeição de solutos não tiveram impacto negativo expressivo quando a concentração de sais estava abaixo de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Logo, estes estudos corroboram os resultados obtidos com as soluções salinas do presente trabalho.

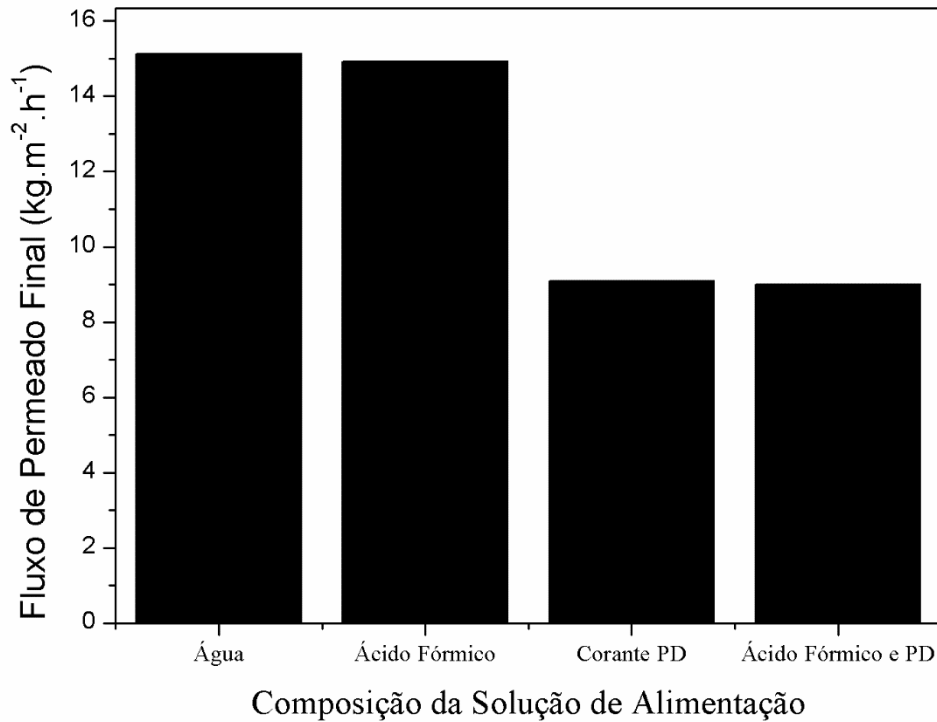
4.2.2 Soluções com ácido fórmico

4.2.2.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos

Assim como com os sais, a DM com ácido fórmico não apresentou variação relevante de fluxo. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de a concentração utilizada do ácido ser muito baixa (1:1000), e sendo este um ácido muito solúvel em água e altamente volátil, o mesmo não causou interferência negativa no fluxo. Comparando o fluxo final obtido na solução de ácido fórmico e água deionizada ($J_{\text{final}}=14,93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) com o fluxo final obtido com a solução de água deionizada ($J_{\text{final}}=15,03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), pode-se afirmar que o ácido fórmico praticamente não influenciou no fluxo do processo. Chen *et al.* (2019) e Han *et al.* (2017) estudaram o processo de DM frente a soluções com ácidos e evidenciaram que estes causam um efeito muito pequeno na camada superficial da membrana, mantendo um fluxo constante. Isso confirma ainda mais a robustez da DM no tratamento de águas residuais com relação à ampla gama de componentes dos resíduos que não interferem na performance.

Como o ácido não interfere no desempenho do fluxo, a DM frente à solução de água, ácido e corante PD obteve um fluxo (Figura 25) praticamente igual ao obtido no processo realizado com solução somente de corante PD, indicando que somente o corante (soluto) interferiu no fluxo de permeado.

Figura 25 – Fluxo de permeado final para soluções com água, ácido fórmico, PD e ácido fórmico e PD



Fonte: Autor (2019)

Em relação a rejeição, o ácido não apresentou resultados satisfatórios, pois ocorreu passagem deste componente para o permeado. A alta solubilidade em água, a alta volatilidade e a diluição quase infinita deste auxiliar provavelmente facilitaram a passagem de vapor do mesmo pelos poros da membrana. A rejeição deste componente na DM com solução de somente ácido foi de apenas 66% e com solução de ácido e corante foi de 69% ao final do processo (4 h). Esta maior rejeição obtida na solução água-corante-ácido fórmico pode ser explicada pelo fato que como houve um menor fluxo com esta solução, logo uma menor passagem de vapor ocorreu nos poros da membrana, consequentemente provocando uma menor passagem de ácido pela membrana. A rejeição de cor foi de 100% para o corante PD, sendo a mesma taxa obtida com a solução de água e corante. Logo, o ácido não interferiu na rejeição de corante, pois não houve interações entre os dois componentes.

Este resultado é relevante pois ácidos são utilizados em tingimento com corante disperso. Objetivando-se o reúso de água a partir da descarga da máquina, a presença de ácido na água deve ser considerada, mesmo que seja em quantidade pequena, visto que já na alimentação esse valor não era elevado.

4.2.2.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das soluções com a presença de ácido fórmico na solução de alimentação são apresentados na Tabela 16. Na DM com a solução aquosa de ácido fórmico não houve variação da espessura em comparação com a membrana intacta, porém quando adicionado o corante PD, a espessura aumentou para 232 μm . Este aumento também foi encontrado quando a solução de alimentação utilizada foi somente com o PD, confirmando que o ácido não teve efeito na espessura da membrana.

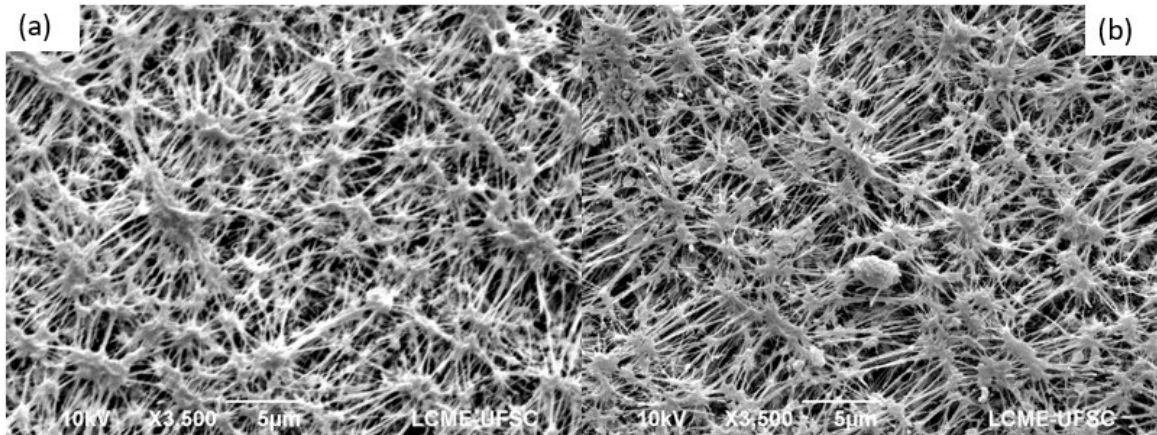
Tabela 16 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Espessura (μm)
Ácido Fórmico	221 \pm 1
Ácido Fórmico e Corante PD	232 \pm 1

Fonte: Autor (2019)

As imagens obtidas pela análise de MEV são apresentadas na Figura 26. Pelas microfotografias não é possível observar alguma alteração expressiva, porém na imagem da camada da membrana utilizada na DM com solução aquosa de ácido fórmico e corante PD observa-se uma partícula incrustada em um dos poros da membrana. Esta partícula é provavelmente oriunda do corante PD, confirmando o *fouling* causado quando esta classe de corantes é utilizada.

Figura 26 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções aquosas com (a) ácido fórmico e (b) ácido fórmico e corante PD



Fonte: Autor (2019)

Os resultados das análises de EDX são apresentados no Apêndice D. presença dos elementos carbono, flúor, nitrogênio foi detectada, indicando a presença de componentes do ácido e do corante nas superfícies das membranas. Este fato também pode ser explicado pelas interações físico-químicas que ocorrem entre as estruturas dos compostos durante a DM.

Por meio da técnica de FTIR, pode-se observar que os grupos funcionais das membranas não foram alterados pelas partículas dos compostos presentes nas soluções.

Na Tabela 17 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas. Não houve grande alteração na medida do ângulo frente às diferentes composições da alimentação.

Tabela 17 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Ângulo de contato
Ácido Fórmico	125 ± 1
Ácido Fórmico e Corante PD	124 ± 2

Fonte: Autor (2019)

Estes resultados mostram que o ácido fórmico não alterou as estruturas da membrana e não afetou o fluxo do processo. Porém, a passagem deste auxiliar pelos poros da membrana ocorreu, prejudicando a eficiência do tratamento da água residual.

Como esta água com presença de ácido não poderia ser utilizada como água potável, o seu reuso para tingimento de novas fibras têxteis, que utilizem o ácido como auxiliar, poderia ser uma alternativa viável para redução do desperdício deste recurso natural.

4.2.3 Soluções com surfactantes (detergente e dispersante)

Assim como apresentado para o caso dos sais, os resultados obtidos nos experimentos das soluções com surfactantes são apresentados em conjunto, mesmo que sejam empregados com corantes diferentes.

4.2.3.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos

Os testes de fluxo com o detergente e o dispersante também foram realizados, porém ambos causaram o molhamento da membrana. Nos experimentos com a presença de seu respectivo corante, houve com ambos, após 30 min, passagem da solução de alimentação em seu estado líquido para o permeado. Os fluxos observados neste intervalo de tempo inicial foram de $J=5,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o dispersante e $J=6,41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o detergente, mostrando o poder de deterioramento da membrana que estes auxiliares causam, pois afetaram o fluxo de permeado.

Nos testes de cada auxiliar em solução com água deionizada, os experimentos foram mantidos durante as 4 h, porém os resultados dos fluxos foram negativos ($J_{\text{final}}=-2,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o dispersante e $J_{\text{final}}=-1,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o detergente), devido a passagem de líquido da alimentação para permeado e vice-versa, sendo este fato causado pela perda de hidrofobicidade da membrana. Assim, o fluxo não foi mantido só em uma direção, gerando valores negativos.

O molhamento da membrana é provocado pelas interações hidrofóbica-hidrofóbica que ocorrem quando a membrana entra em contato com surfactantes. Como explicitado no tópico 2.2.4.3, estes produtos apresentam uma cauda hidrofóbica, que tendem a adsorver nas paredes da superfície e dos poros das membranas, que também são hidrofóbicas. Estas interações resultam em um canal hidrofílico formado pelas cabeças hidrofílicas dos

surfactantes, que causam o molhamento da membrana e permitem a passagem da solução líquida para o permeado.

Em uma comparação das tensões superficiais em diferentes concentrações dos dois surfactantes, como pode ser observado nas Figuras 2 e 3 do Apêndice A, são notados valores de tensão menores para o dispersante quando na mesma concentração do detergente. Isto comprova que o dispersante apresenta uma tensão superficial menor que a do detergente, o que pode ter reduzido a LEP da membrana, facilitando assim a passagem de líquido para o permeado.

Este efeito foi comprovado, pois a rejeição dos surfactantes foi de 35% para o detergente e 29% para o dispersante. Mesmo que estes cálculos não sejam precisos, pois houve total molhamento da membrana e movimentação de soluções para ambos os lados da membrana, estes foram realizados para comprovação da passagem de surfactantes para o permeado e mostra que não há seletividade destes produtos na DM. As rejeições para as soluções na presença de corante não foram consideradas, pois os experimentos foram interrompidos aos 30 min devido à passagem da solução líquida de alimentação para o permeado.

Além disso, a característica iônica dos surfactantes também pode ter influenciado na dimensão do molhamento das membranas. Conforme informado pelo fornecedor, o dispersante é um composto não-iônico e o detergente é levemente aniônico. Então, como explicado por Chew *et al.*(2017), o surfactante não-iônico provoca um molhamento mais efetivo da membrana, pois o composto aniônico quando em contato com a membrana de PTFE é repelido pelas superfícies carregadas negativamente, resultando em menos moléculas de surfactantes adsorvidas em sua superfície. Esta explicação corrobora a maior rejeição obtida pelo detergente.

4.2.3.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das soluções com diferentes composições de surfactantes na solução de alimentação são apresentados na Tabela 18. Em comparação com a espessura da membrana intacta, houve um aumento de 5% apenas para a solução de dispersante e corante PD. Este aumento da espessura também foi encontrado na

membrana da DM com solução de alimentação composta por água e corante PD, confirmando o efeito de deposição do mesmo sobre a membrana.

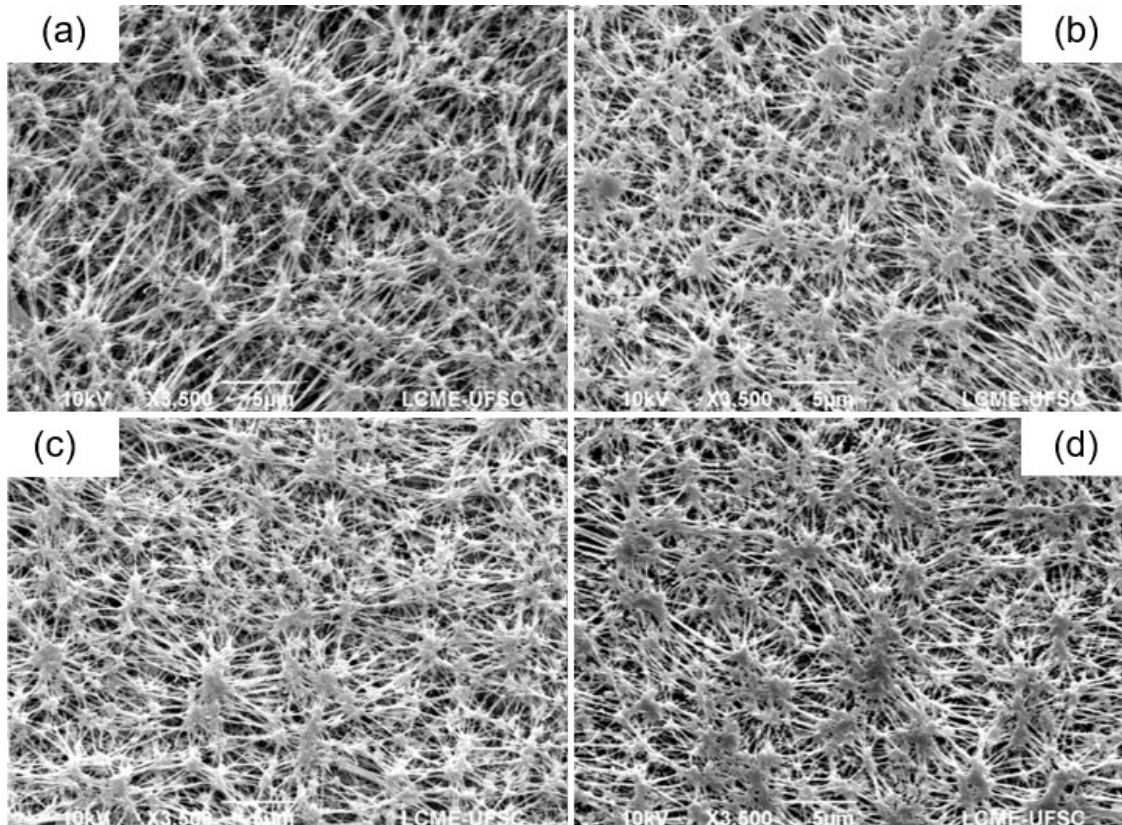
Tabela 18 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Espessura (μm)
Detergente	221 \pm 2
Detergente e Corante PR	223 \pm 1
Dispersante	222 \pm 1
Dispersante e Corante PD	231 \pm 2

Fonte: Autor (2019)

As imagens obtidas pela análise de MEV são apresentadas na Figura 27. Pelas microfotografias não foi possível observar alterações visíveis além de pontos mais escuros que podem indicar partículas de corantes, principalmente na imagem da membrana utilizada na DM com dispersante e corante PD. Como houve a ocorrência de molhamento das membranas, as imagens poderiam apresentar alterações devido ao uso de surfactantes, porém as interações entre estes compostos e as membranas podem ter sido restritas somente ao longo do processo de DM.

Figura 27 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com soluções sintéticas de (a) detergente, (b) detergente e corante PR, (c) dispersante e (d) dispersante e corante PD.



Fonte: Autor (2019)

Dow *et al.* (2017) observou que quando ocorre o molhamento da membrana de PTFE, a cor originalmente branca da superfície da membrana rapidamente torna-se transparente devido à perda de hidrofobicidade da mesma. Este efeito também foi observado no presente trabalho. Na Figura 28 é apresentada a imagem de uma das membranas utilizadas na DM com solução de água e surfactante e também de outra utilizada na DM com solução de água e corante PR. Na segunda imagem é possível perceber a alta hidrofobicidade da membrana de PTFE, que repele as moléculas de líquido da solução de alimentação que estão sobre a mesma.

Porém, após os experimentos e secagem da membrana, a superfície do PTFE foi observada novamente, indicando que as análises de imagens pelo MEV podem ter sido

comprometidas por este comportamento, pois as interações entre os componentes das soluções e a membrana podem ter sido restritas durante o processo de DM.

Figura 28 – Fotografia da membrana (a) após DM com solução de água e surfactante e (b) após a DM com solução de água e corante PR



Fonte: Autor (2019)

Os resultados das análises de EDX são apresentados no Apêndice D. Uma diminuição do pico de flúor, elemento característico da membrana de PTFE, pode ser explicada pelo enfraquecimento das ligações C-F causado pelo molhamento da membrana. Segundo Zheng *et al.* (2018), a natureza hidrofóbica das membranas é caracterizada por estas fortes ligações.

Por meio da técnica de FTIR, foi possível observar que os picos evidenciados nas regiões de 1205 e 1153 cm^{-1} relacionados à presença de ligações C-F também foram reduzidos, o que pode também ter sido causado pelo enfraquecimento das ligações C-F.

Na Tabela 19 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções sintéticas. Em comparação com o ângulo de contato da membrana intacta, a queda foi de aproximadamente 52%, para as soluções com detergente, e 60%, para as soluções com dispersante, mostrando que surfactantes alteraram a hidrofobicidade da membrana e causaram o molhamento da membrana, afetando a performance da DMCD.

Pode-se observar que o dispersante foi mais prejudicial ao processo em relação ao detergente, causando uma maior perda da hidrofobicidade da membrana. Este comportamento pode ser explicado pela sua menor tensão superficial, o que leva a uma maior facilidade para o líquido se espalhar, provocando o efeito de “molhamento” (BEHRING *et al.*, 2004).

Tabela 19 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Ângulo de contato
Detergente	62 ± 1
Detergente e Corante PR	61 ± 1
Dispersante	50 ± 2
Dispersante e Corante PD	48 ± 2

Fonte: Autor (2019)

O molhamento da membrana devido à presença de surfactantes na solução de alimentação prejudicou significativamente o desempenho da DMCD. Então, o desenvolvimento ou modificação de membranas para que o processo seja viável mesmo quando na presença destes elementos se torna completamente importante para aplicação desta tecnologia à indústria.

4.2.4 Soluções residuais dos banhos de tingimentos

4.2.4.1 Fluxo de Permeado e Rejeição de Solutos

Os processos de DM com as soluções residuais dos banhos de tingimento (poliéster e algodão) foram realizados para avaliação do desempenho do fluxo de permeado frente a misturas multicomponentes. Porém, em ambos os processos, após 30 min do início, houve migração da solução de alimentação em seu estado líquido para o permeado. Este fato ocorreu devido ao molhamento da membrana, que é um dos grandes desafios na DM quando se trata de tratamento de águas residuais têxteis. Dow *et al.* (2017) relataram uma queda de 60% no fluxo de permeado em 2,5 h de experimento e ocorrência imediata de molhamento da membrana quando água residual oriunda da indústria têxtil foi utilizada como solução de alimentação em um sistema DCMD com membrana de PTFE. Segundo Choudhury *et al.* (2019), a presença de surfactantes e contaminantes de baixa tensão superficial pode levar ao

molhamento de membranas hidrofóbicas. Outro fator que pode causar este efeito é a deposição dos compostos na superfície da membrana, o que torna a membrana hidrofílica.

Neste trabalho, quando analisadas as soluções sintéticas de auxiliares e corantes, foi observado o molhamento da membrana no processo de DM com detergente e dispersante, que são surfactantes. Logo, este fato indica que a presença de surfactantes em ambos os banhos de tingimento provocou a perda de hidrofobicidade da membrana.

Ramlow *et al.* (2019b) relatou um completo molhamento da membrana quando aplicada à DM para tratamento de efluentes do tingimento de algodão, porém uma alta rejeição de cor (>98,7%) foi alcançada com águas residuais reais do tingimento de poliéster.

Silva (2019) também estudou a influência dos banhos de tingimento na DMCD e observou que o banho de algodão causa o molhamento da membrana, mas o mesmo não ocorreu com o banho de poliéster, que obteve uma rejeição de cor de aproximadamente 100% durante todo o experimento. Em suas águas residuais, foram encontradas concentrações de corantes de 108,2 e 95,4 mg·L⁻¹ para o PR e PD, respectivamente. Estes dados podem ter influenciado no processo, já que as concentrações encontradas nos banhos de tingimento do presente trabalho foram aproximadamente 8 vezes maior para o PR e 4 vezes maior para o PD. Isto também pode ter favorecido o fenômeno de *fouling* e junto com a presença de surfactantes acelerado o processo de molhamento.

Os surfactantes utilizados no presente trabalho e no trabalho de Silva (2019) foram diferentes, logo as características destes produtos também podem ter influenciado nos resultados. Silva (2019) utilizou o dispersante COLORSPERSE VAT LIQ no seu tingimento de poliéster. Segundo informações do fornecedor, este é um surfactante aniônico, enquanto o do presente trabalho é não-iônico. Logo, isto também corrobora a diferença entre os molhamentos ocorridos entre publicações da literatura e o presente trabalho, pois o composto não-iônico utilizado no tingimento de poliéster deste trabalho apresenta uma maior interação hidrófoba-hidrofóbica com a superfície da membrana, provocando um molhamento mais efetivo da membrana, como detalhado no tópico 4.2.3.1.

Como os banhos de tingimento da indústria têxtil apresentam uma grande complexidade de produtos, estes componentes podem influenciar diretamente no desempenho do processo, afetando assim as características da membrana e a performance da DM como ocorreu nestes experimentos. Além dos componentes estudados neste trabalho, outras variáveis podem também interferir no processo. Sólidos suspensos, como resíduos de celulose, mudanças de temperatura (aquecimento e resfriamento das soluções) durante o

processo têxtil e presença de outros tipos de corantes e auxiliares são algumas variáveis desconhecidas que podem diminuir a eficiência da DM. Contudo, o presente trabalho mostrou que o surfactante torna-se o grande vilão para o tratamento das águas residuais pela DMCD, pois entre todos os componentes estudados este provocou a perda total da eficiência do processo.

4.2.4.2 Caracterização das Membranas

Os valores de espessura das membranas em função das soluções com residuais banhos de tingimentos na solução de alimentação são apresentados na Tabela 20. Em comparação com a espessura da membrana intacta, houve um aumento de 8% para a solução de tingimento de algodão e 5% para a solução do tingimento de poliéster. Esta diferença de 3% entre os dois experimentos pode ser explicada pela maior quantidade de solutos presentes na solução de tingimento de algodão, provocando um maior *fouling* e, conseqüentemente, aumentando a espessura da membrana.

Como houve ocorrência do molhamento, os componentes do banho cruzaram os poros da membrana para o permeado, corroborando então a maior incrustação nos dois processos. Mesmo que o corante reativo não tenha interferido na espessura das membranas nos experimentos onde ocorreu variação da concentração de corante, a presença de todos os componentes (sais, corante e detergente) juntos em solução podem ter incrementado este valor.

Tabela 20 – Espessura das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento

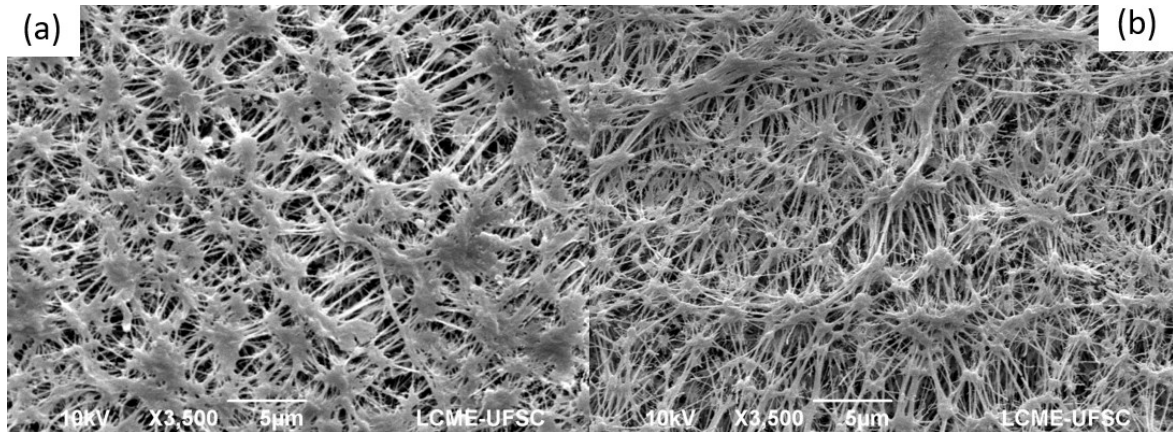
Composição da Solução de Alimentação	Espessura (μm)
Banho de Tingimento de Algodão	240 ± 1
Banho de Tingimento de Poliéster	232 ± 2

Fonte: Autor (2019)

As imagens obtidas pela análise de MEV são apresentadas na Figura 29. Pelas microfotografias não foi possível observar alterações visíveis além de pontos mais espessos

que podem indicar deposição de partículas de corantes ou sais. As interações entre os componentes do banho e as membranas podem ter sido restritas somente durante o processo de DM, o que pode explicar estas superfícies sem modificações relevantes.

Figura 29 – Imagens de MEV das membranas utilizadas nos experimentos de DM com residuais dos banhos de tingimento (a) de algodão e (b) de poliéster



Fonte: Autor (2019)

Os resultados das análises de EDX são apresentados no Apêndice D. Uma diminuição do pico de flúor, elemento característico da membrana de PTFE, pode ser explicada pela perda de hidrofobicidade da membrana. Este efeito também foi observado nos resultados desta análise nas membranas aplicadas na DM com a presença de surfactantes.

Por meio da técnica de FTIR, foi possível observar que os picos evidenciados nas regiões de 1205 e 1153 cm^{-1} relacionados à presença de ligações C-F foram reduzidos. Este efeito também foi relatado por Ramlow (2018) quando realizada esta análise em uma membrana de PTFE, após o processo de DM com água residual real de tingimento de algodão. A autora observou uma redução da transmitância nos mesmos picos que o do presente trabalho e indicou que houve interação entre os componentes da solução e a membrana. O molhamento da membrana pode então ter sido causado pelo enfraquecimento das ligações C-F, que são características da hidrofobicidade do PTFE.

Na Tabela 21 são apresentados os valores das medições do ângulo de contato entre membranas e as soluções residuais. Em comparação com o ângulo de contato da membrana intacta, a queda foi de aproximadamente 64-77%, mostrando que os componentes da solução de alimentação influenciam diretamente na hidrofobicidade da membrana. Para manter o caráter hidrofóbico, o ângulo de contato precisa ser mantido acima de 90 °, e em apenas 30

min de DM, o ângulo reduziu de 127 para 58/45, evidenciando o efeito do molhamento da membrana.

Tabela 21 – Ângulo de contato entre as membranas utilizadas e as soluções residuais dos banhos de tingimento

Composição da Solução de Alimentação	Ângulo de contato
Banho de Tingimento de Algodão	58 ± 3
Banho de Tingimento de Poliéster	45 ± 1

Fonte: Autor (2019)

Em comparação com os valores de ângulos de contato obtidos nos ensaios com auxiliares separados, pode-se observar que os resultados obtidos com os banhos de tingimento foram mais próximos aos encontrados na DM com surfactantes, conforme pode ser observado na Tabela 22. O detergente e o dispersante reduziram significativamente o ângulo de contato das membranas, que é um parâmetro indicador da hidrofobicidade das mesmas. Para o primeiro, houve uma redução de aproximadamente 50% quando comparado aos ângulos dos outros auxiliares utilizados. Já para o segundo, uma diminuição de aproximadamente 60%, mostrando que o dispersante é ainda mais prejudicial ao processo de DM que o detergente. Isto indica que este auxiliar (surfactante) é o maior causador do molhamento da membrana, pois reduz a hidrofobicidade da membrana, comprometendo o desempenho da DM.

Em uma análise relacionando a espessura e o ângulo de contato, pode-se perceber que quando há um aumento da espessura ocorre uma diminuição do ângulo. Este fato foi notado principalmente quando houve uso do corante PD, devido à suas partículas menores que se depositam nos poros das membranas, causando *fouling* e gerando uma diminuição do ângulo de contato.

Tabela 22 – Tabela dos Dados de Espessura e Ângulo de Contato das Membranas

Composição da Solução de Alimentação	Espessura (μm)	Ângulo de contato
Água	220 \pm 1	127 \pm 2
Corante PR*	220 \pm 2	126 \pm 2
Corante PD**	229 \pm 3	122 \pm 2
Sulfato de sódio	220 \pm 2	127 \pm 2
Sulfato de sódio e Corante PR	223 \pm 2	125 \pm 2
Carbonato de sódio	221 \pm 2	125 \pm 2
Carbonato de sódio e Corante PR	222 \pm 1	126 \pm 1
Ácido Fórmico	221 \pm 2	125 \pm 1
Ácido Fórmico e Corante PD	232 \pm 1	124 \pm 2
Detergente	221 \pm 2	62 \pm 1
Detergente e Corante PR	223 \pm 1	61 \pm 1
Dispersante	222 \pm 1	50 \pm 2
Dispersante e Corante PD	231 \pm 2	48 \pm 2
Banho de Tingimento de Algodão	240 \pm 1	58 \pm 3
Banho de Tingimento de Poliéster	232 \pm 2	45 \pm 1

Fonte: Autor (2019)

* Concentração de Corante PR: 800 mg.L⁻¹**Concentração de Corante PD: 500 mg.L⁻¹

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foi avaliada a influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas. Os resultados mostraram que diferentes concentrações de corante PR e PD influenciam no fluxo de permeado, indicando que o aumento da concentração de corante diminui o fluxo de permeado. O corante PD apresentou fluxos menores que o PR, chegando a uma queda de até 46% no fluxo, como por exemplo na concentração de 3.000 mgL^{-1} , devido à uma maior deposição de solutos nos poros da membrana, que provocou o fenômeno de *fouling*. Foi então observado que as características físico-químicas dos corantes influenciam no processo devido às interações que ocorrem entre a membrana e as soluções durante o processo de DM.

As águas residuais dos banhos de tingimento de algodão e poliéster foram aplicadas à DMCD para avaliação do desempenho do processo. Verificou-se então a ocorrência de molhamento da membrana em ambos devido à presença dos produtos auxiliares, provocando assim passagem dos componentes do banho para o lado do permeado.

Os produtos auxiliares foram então avaliados a partir de soluções aquosas somente com o auxiliar e também na presença de respectivo corante. Os resultados foram positivos para barrilha e sulfato de sódio, pois ambos não afetaram o desempenho da DM. O ácido fórmico apresentou fluxos satisfatórios, próximos dos fluxos obtidos na DM com água deionizada. Porém, este auxiliar obteve uma rejeição baixa de 66%, indicando que processo de DM teve sua eficiência afetada por este produto, pois a qualidade do permeado foi deteriorada.

Os experimentos com os surfactantes (detergente/dispersante), resultaram em molhamento das membranas em todos os processos em que eles estavam presentes, confirmando que este auxiliar diminui a hidrofobicidade da membrana de PTFE. Este efeito é causado pela atração hidrofóbica-hidrofóbica que ocorre entre a membrana e o surfactante, que provoca o molhamento e prejudica a qualidade do permeado. O caráter iônico deste auxiliar também influencia no desempenho do processo, pois surfactantes aniônicos apresentam uma repulsão eletrostática com membranas carregadas negativamente que reduz a dimensão do molhamento da membrana.

Em comparação com o ângulo de contato da membrana intacta, a queda do ângulo de contato foi de aproximadamente 52 %, para as soluções com detergente, e 60 %, para as soluções com dispersante, mostrando o impacto deste auxiliar no processo de DM.

Sendo assim, este trabalho mostrou que quanto maior a concentração de corantes, menor será o fluxo de permeado, sendo as características dos corantes diretamente ligadas aos valores de fluxos obtidos. E que os auxiliares influenciam no processo de DM, sendo o surfactante responsável por provocar o molhamento da membrana.

Os auxiliares sulfato de sódio e carbonato de sódio demonstraram não influenciar no desempenho do processo, mostrando assim o potencial da DM para os processos que envolvam soluções salinas já que a legislação referente ao descarte destes produtos não é tão eficaz.

No caso do ácido fórmico, o reaproveitamento localizado da solução obtida com a presença deste auxiliar pode ser uma alternativa para composição de novos banhos de tingimento, reutilizando assim a água que seria descartada.

Em relação à utilização da DM no reaproveitamento de águas residuais da indústria têxtil, seria ideal o uso deste sistema após a etapa de tingimento na descarga da máquina, pois nesta etapa ocorre a maior geração de águas residuais com uma quantidade considerável de componentes poluentes, sendo o retentado da alimentação, que contém os produtos rejeitados, utilizado para posterior tratamento e reutilização em novos tingimentos.

Para que o processo de DM seja viabilizado em escala industrial, ainda há necessidade de que alguns estudos sejam realizados e estes são sugeridos a seguir:

- a) Identificar a influência de outras classes de corantes no processo de DM;
- b) Desenvolver membranas ou modificá-las para suportarem a interação com surfactantes e ácidos voláteis presentes nas águas residuais têxteis;
- c) Avaliar a viabilidade da aplicação do processo de DMCD à indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 06/04/2019>.

ADHAM, S.; HUSSAIN, A.; MATAR, J. M.; DORES, R.; JANSON, A. Application of Membrane Distillation for desalting brines from thermal desalination plants. **Desalination**, v. 314, p. 101–108, 2013.

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

AMAR, N. BEN; KECHAOU, N.; PALMERI, J.; DERATANI, A.; SGHAIER, A. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 111–117, 2009.

AN, A. K.; GUO, J.; JEONG, S.; LEE, E. J.; TABATABAI, S. A. A.; LEIKNES, T. O. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**, v. 103, p. 362–371, 2016.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 826–838, 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**, v. 398, p. 222–246, 2016.

BANAT, F. A.; SIMANDL, J. Desalination by Membrane Distillation: A Parametric Study. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 201–226, 1998.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; QTAISHAT, M. Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 87–96, 2005.

BEHRING, J. L.; LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I. O. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: Um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 492–495, 2004.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. **Caracterização de Efluente têxtil e Proposta de Tratamento**, p. 1–179, 2000.

BINIAZ, P.; TORABI ARDEKANI, N.; MAKAREM, M.; RAHIMPOUR, M. Water and Wastewater Treatment Systems by Novel Integrated Membrane Distillation (MD).

ChemEngineering, v. 3, n. 1, p. 8, 2019.

BOUBAKRI, A.; HAFIANE, A.; BOUGUECHA, S. A. T. Direct contact membrane distillation: Capability to desalt raw water. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3475–S3481, 2017.

BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 1 an overview. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 519–530, 2019.

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)**, v. 5, n. 1, p. 94–196, 2013.

CHEN, X.; CHEN, T.; LI, J.; QIU, M.; FU, K.; CUI, Z.; FAN, Y.; DRIOLI, E. Ceramic nanofiltration and membrane distillation hybrid membrane processes for the purification and recycling of boric acid from simulative radioactive waste water. **Journal of Membrane Science**, v. 579, n. November 2018, p. 294–301, 2019.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R. DE; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. DE. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In: **Intech**. [s.l: s.n.]. v. ip. 13.

CHEW, N. G. P.; ZHAO, S.; LOH, C. H.; PERMOGOROV, N.; WANG, R. Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. October 2016, p. 126–134, 2017.

CHONG, K. C.; LAI, S. O.; THIAM, H. S.; LEE, S. S.; LAU, W. J.; MOKHTAR, N. M. Reactive Blue Dye Removal by Membrane Distillation using PVDF Membrane. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. S1, p. 1–5, 2016.

CHOUDHURY, M. R.; ANWAR, N.; JASSBY, D.; SAIFUR RAHAMAN, M. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2019.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing**. [s.l: s.n.].

CRISCUOLI, A.; ZHONG, J.; FIGOLI, A.; CARNEVALE, M. C.; HUANG, R.; DRIOLI, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 5031–5037, 2008.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations - A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 34, n. 1, p. 35–86, 2005.

DE SOUSA SILVA, R.; RAMLOW, H.; D'ÁVILA KRAMER CAVALCANTI, C.; DE CASSIA SIQUEIRA CURTO VALLE, R.; ANTONIO FRANCISCO MACHADO, R.; MARANGONI, C. Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, p. 115892, 2019.

DESHMUKH, S. K.; TAJANE, M. M. Performance Enhancement of Membrane Distillation Process in Fruit Juice Concentration by Membrane Surface Modification. **Journal of Membrane Science**, v. 4, n. 12, p. 147–152, 2010.

DIEL, J. L. Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração. 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**, v. 171, p. 220–233, 2018.

DOS SANTOS, R. F.; RAMLOW, H.; DOLZAN, N.; MACHADO, R. A. F.; DE AGUIAR, C. R. L.; MARANGONI, C. Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 11, 2018.

DOS SANTOS, R. F.; DE AGUIAR, C. R. L.; MARANGONI, C. Estudo da geração de efluentes nas indústrias têxteis da região de Blumenau - SC. **3º CONTEXMOD - Congresso Científico Têxtil e de Moda**, 2015.

DOW, N.; VILLALOBOS GARCÍA, J.; NIADOO, L.; MILNE, N.; ZHANG, J.; GRAY, S.; DUKE, M. Demonstration of membrane distillation on textile waste water: assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 3, n. 3, p. 433–449, 2017.

DUONG, H. C.; PHAN, N. D.; NGUYEN, T. VAN; PHAM, T. M.; NGUYEN, N. C. Membrane Distillation for Seawater Desalination Applications in Vietnam: Potential and Challenges. **Vietnam Journal of Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 659, 2017.

ELEIWI, F.; LALEG-KIRATI, T. M. **Dynamic modeling and optimization in membrane distillation system**. [s.l.] IFAC, 2014. v. 19

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.

FISCHER, K.; MARQUARDT, K.; SCHLÜTER, K.; GEBERT, K.; BORSCHEL, E.-M.; HEIMANN, S.; KROMM, E.; GIESEN, V.; SCHNEIDER, R.; LEE WAYLAND, R. Textile Auxiliaries. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2004.

FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; DE SOUZA, M. T. F.; GERALDINO, H. C. L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVARO, S. L.; GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 538–544, 2015.

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**, v. 8, n. 2, 2018.

GRYTA, M. Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 287, n. 1, p. 67–78, 2007.

GRYTA, M. Effectiveness of water desalination by membrane distillation process. **Membranes**, v. 2, n. 3, p. 415–429, 2012.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000.

GUNKO, S.; VERBYCH, S.; BRYK, M.; HILAL, N. Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 190, n. 1–3, p. 117–124, 2006.

HAN, L.; XIAO, T.; TAN, Y. Z.; FANE, A. G.; CHEW, J. W. Contaminant rejection in the presence of humic acid by membrane distillation for surface water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. July, p. 291–299, 2017.

HOU, D.; DAI, G.; FAN, H.; WANG, J.; ZHAO, C.; HUANG, H. Effects of calcium carbonate nano-particles on the properties of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 347, p. 25–33, 2014.

HUANG, Y.-X., WANG, Z., JIN, J., & LIN, S. Developing Anti-Wetting and Anti-Fouling Membranes for Membrane Distillation. n. 198, 2016.

HUHTAMÄKI, T.; TIAN, X.; KORHONEN, J. T.; RAS, R. H. A. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, 2018.

JENSEN, M. B.; CHRISTENSEN, K. V.; ANDRÉSEN, R.; SØTOFT, L. F.; NORDDAHL, B. A model of direct contact membrane distillation for black currant juice. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 3–4, p. 405–414, 2011.

KHAISRI, S.; DEMONTIGNY, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; JIRARATANANON, R. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 3, p. 290–297, 2009.

KHUMALO, N. P.; NTHUNYA, L. N.; DE CANCK, E.; DERESE, S.; VERLIEFDE, A. R.; KUVAREGA, A. T.; MAMBA, B. B.; MHLANGA, S. D.; DLAMINI, D. S. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane.

Separation and Purification Technology, v. 211, n. October 2018, p. 578–586, 2019.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. Processos químicos têxteis. v. 3, p. 165, 2008.

LAGANÀ, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. **Journal of Membrane Science**, v. 166, n. 1, p. 1–11, fev. 2000.

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**, v. 209, n. May 2018, p. 815–825, 2019.

LAWAL, D. U.; KHALIFA, A. E. Flux Prediction in Direct Contact Membrane Distillation. **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, v. 2, n. 4, p. 302–308, 2014.

LEAPER, S.; ABDEL-KARIM, A.; GAD-ALLAH, T. A.; GORGOJO, P. Air-gap membrane distillation as a one-step process for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. October 2018, p. 1330–1340, 2019.

LEWIS, D. M.; BROADBENT, P. J.; VO, L. T. T. Covalent fixation of reactive dyes on cotton under neutral conditions. **AATCC Review**, v. 8, n. 1, p. 35–41, 2008.

LI, F.; HUANG, J.; XIA, Q.; LOU, M.; YANG, B.; TIAN, Q.; LIU, Y. Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 195, n. July 2017, p. 83–91, 2018.

LIN, P. J.; YANG, M. C.; LI, Y. L.; CHEN, J. H. Prevention of surfactant wetting with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 511–520, 2015.

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

MEJIA MEZA, C. M. **PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE ESTAMPARIAS EM BRUSQUE E GUABIRUBA**. [s.l.: s.n.].

MILNITZ, D.; LUNA, M. M. M. Caracterização da indústria têxtil e de confecções do estado de Santa Catarina: Principais elos, parceiros e produtos comercializados. **Revista da UNIFEBE**, p. 167–182, 2017.

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**, v. 5, n. 48, p. 38011–38020, 2015.

MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. Dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation using polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 5, p. 471–479, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. v. 119

NETO, G. C. DE O.; FERREIRA CORREIA, J. M.; SILVA, P. C.; DE OLIVEIRA SANCHES, A. G.; LUCATO, W. C. Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1514–1525, 2019.

NGUYEN, L. A. T.; SCHWARZE, M.; SCHOMÄCKER, R. Adsorption of non-ionic surfactants onto ultrafiltration membranes in aqueous and organic solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 120–133, 2015.

PAL, P.; MANNA, A. K. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. **Water Research**, v. 44, n. 19, p. 5750–5760, 2010.

PANGARKAR, B. L.; THORAT, P. V.; PARJANE, S. B.; ABHANG, R. M. Performance evaluation of vacuum membrane distillation for desalination by using a flat sheet membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 21, n. 1–3, p. 328–334, 2010.

PANGARKAR, B. L.; SANE, M. G.; PARJANE, S. B.; GUDDAD, M. Vacuum membrane distillation for desalination of ground water by using flat sheet membrane. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 51, n. 3, p. 232–237, 2011.

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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

PEREIRA, G. DE S. **Materiais e Processos Têxteis**. p. 94, 2009.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. [s.l.: s.n.].

RAMEZANIANPOUR, M.; SIVAKUMAR, M. An analytical flux decline model for membrane distillation. **Desalination**, v. 345, p. 1–12, 2014.

RAMLOW, H. **Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil**. [s.l.: s.n.].

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**, v. 76, n. 10, p. 1–13, 20 dez. 2018.

RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; BIERHALZ, A. C. K.; MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation applied to wastewaters from different stages of the textile process. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

REHMAN, W. U.; MUHAMMAD, A.; KHAN, Q. A.; YOUNAS, M.; REZAKAZEMI, M. Pomegranate juice concentration using osmotic distillation with membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 224, n. May, p. 481–489, 2019.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. Membrane Classification and Membrane Operations. **Nanomaterial and Polymer Membranes**, p. 55–82, 2016.

SCHOFIELD, R. W.; FANE, A. G.; FELL, C. J. D. Heat and mass transfer in membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 33, n. 3, p. 299–313, 1987.

SELVI, S. R.; BASKARAN, R. Variation of Flux in Membrane Distillation. **APCBEE Procedia**, v. 9, p. 97–101, 2014.

SEN, A. The US fashion industry: A supply chain review. **International Journal of Production Economics**, v. 114, n. 2, p. 571–593, 2008.

SHAMEY, R. Coloration, Textile. In: **Encyclopedia of Color Science and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 1–15.

SHANG, S. M. **Process control in dyeing of textiles**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012.

SHUKLA, S. R. Pollution abatement and waste minimisation in textile dyeing. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**, p. 116–148, 2007.

SILVA, R. DE S. **Condições ótimas para tratamento de efluente têxtil usando destilação por membrana por contato direto**. [s.l.: s.n.].

TAN, Y. Z.; VELIOGLU, S.; HAN, L.; JOSEPH, B. D.; UNNITHAN, L. G.; CHEW, J. W. Effect of surfactant hydrophobicity and charge type on membrane distillation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 587, n. April, p. 117168, 2019.

TANG, C. Y.; CHONG, T. H.; FANE, A. G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, n. 1–2, p. 126–143, 2011.

TIJING, L. D.; YUN CHUL, W.; JUNE-SEOK, C.; SANGHO, L.; SEUNG-HYUN, K.; HO KYONG, S. Fouling and its control in membrane distillation—A review. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 215–244, 2015.

TOBLER-ROHR, M. I. The supply chain of textiles. **Handbook of Sustainable Textile Production**, p. 45–149, 2011.

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**, v. 433, n. November, p. 56–67, 2018.

UPADHYAYA, L.; NENE, S. Membrane Distillation and Osmotic Membrane Distillation in Downstream Processing. **Current Biochemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 102–110, 2015.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 202–289, 1998.

WANG, R.; JIN, X.; WANG, Z.; GU, W.; WEI, Z.; HUANG, Y.; QIU, Z.; JIN, P. A multilevel reuse system with source separation process for printing and dyeing wastewater treatment: A case study. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 1233–1241, 2018.

XU, J.; SINGH, Y. B.; AMY, G. L.; GHAFFOR, N. Effect of operating parameters and membrane characteristics on air gap membrane distillation performance for the treatment of highly saline water. **Journal of Membrane Science**, v. 512, p. 73–82, 2016.

YUSUF, M. **Handbook of Textile Effluent Remediation**. [s.l.] Pan Stanford, 2018.

ZHENG, L.; WANG, J.; YU, D.; ZHANG, Y.; WEI, Y. Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membrane by non-solvent induced phase inversion: Relation between polymorphism and phase inversion. **Journal of Membrane Science**, v. 550, n. October 2017, p. 480–491, 2018.

ZOU, T.; KANG, G.; ZHOU, M.; LI, M.; CAO, Y. Investigation of flux attenuation and crystallization behavior in submerged vacuum membrane distillation (SVMD) for SWRO brine concentration. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 143, n. April, p. 107567, 2019.

ZRELLI, A.; CHAOUCHI, B.; GABSI, S. Impact of the feed concentration on the permeate flux of the solar vacuum membrane distillation equipped with helically coiled fibers. **IREC 2014 - 5th International Renewable Energy Congress**, n. January 2016, 2014.

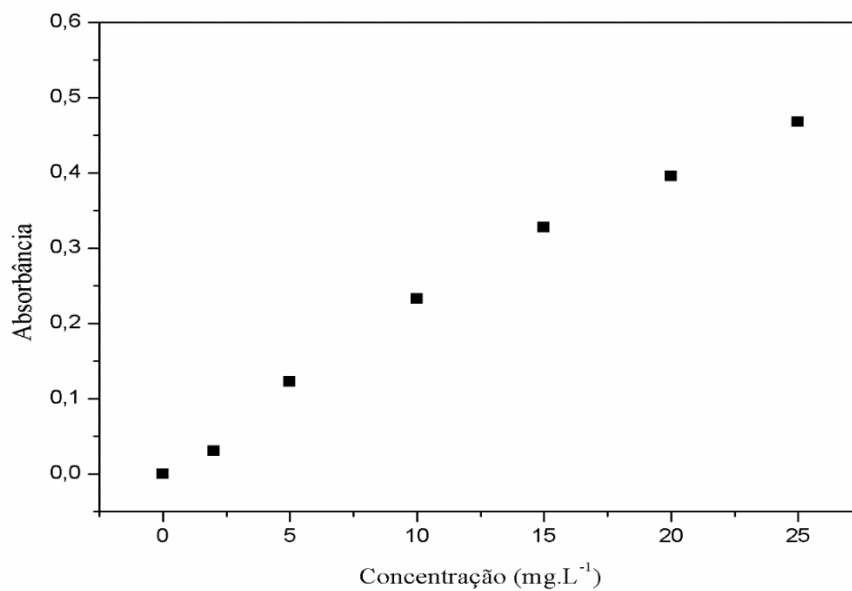
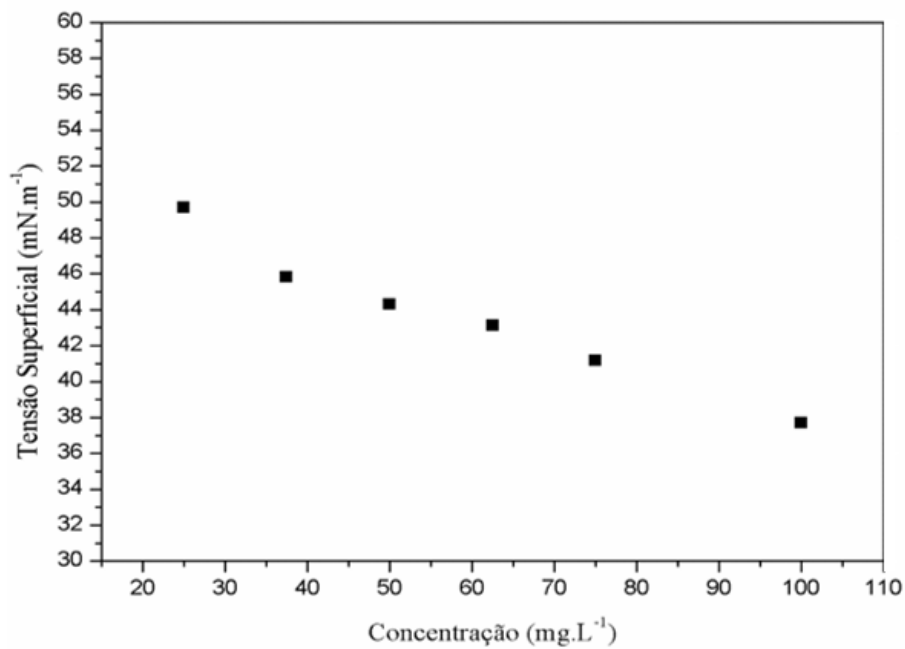
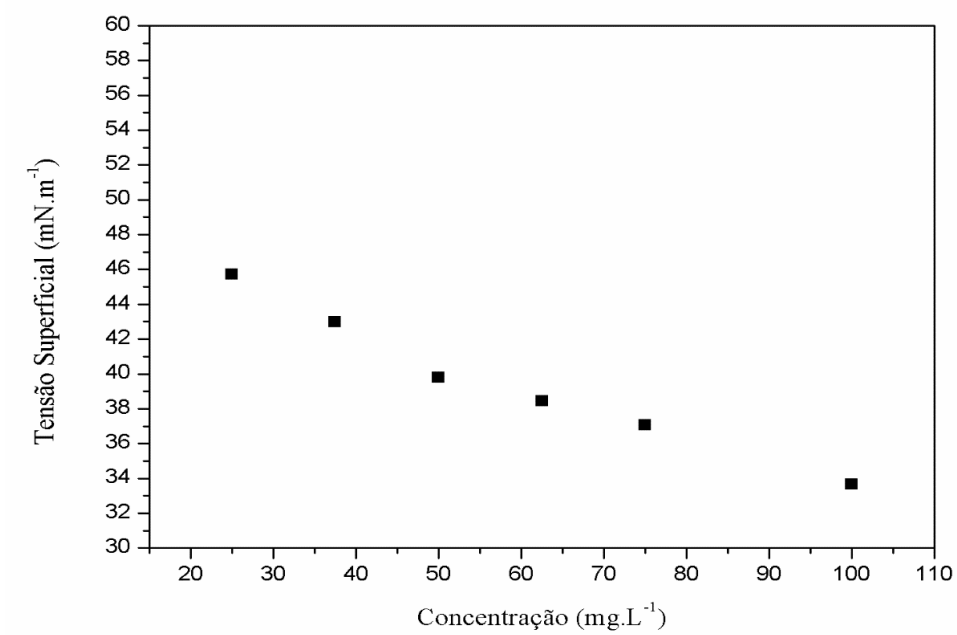
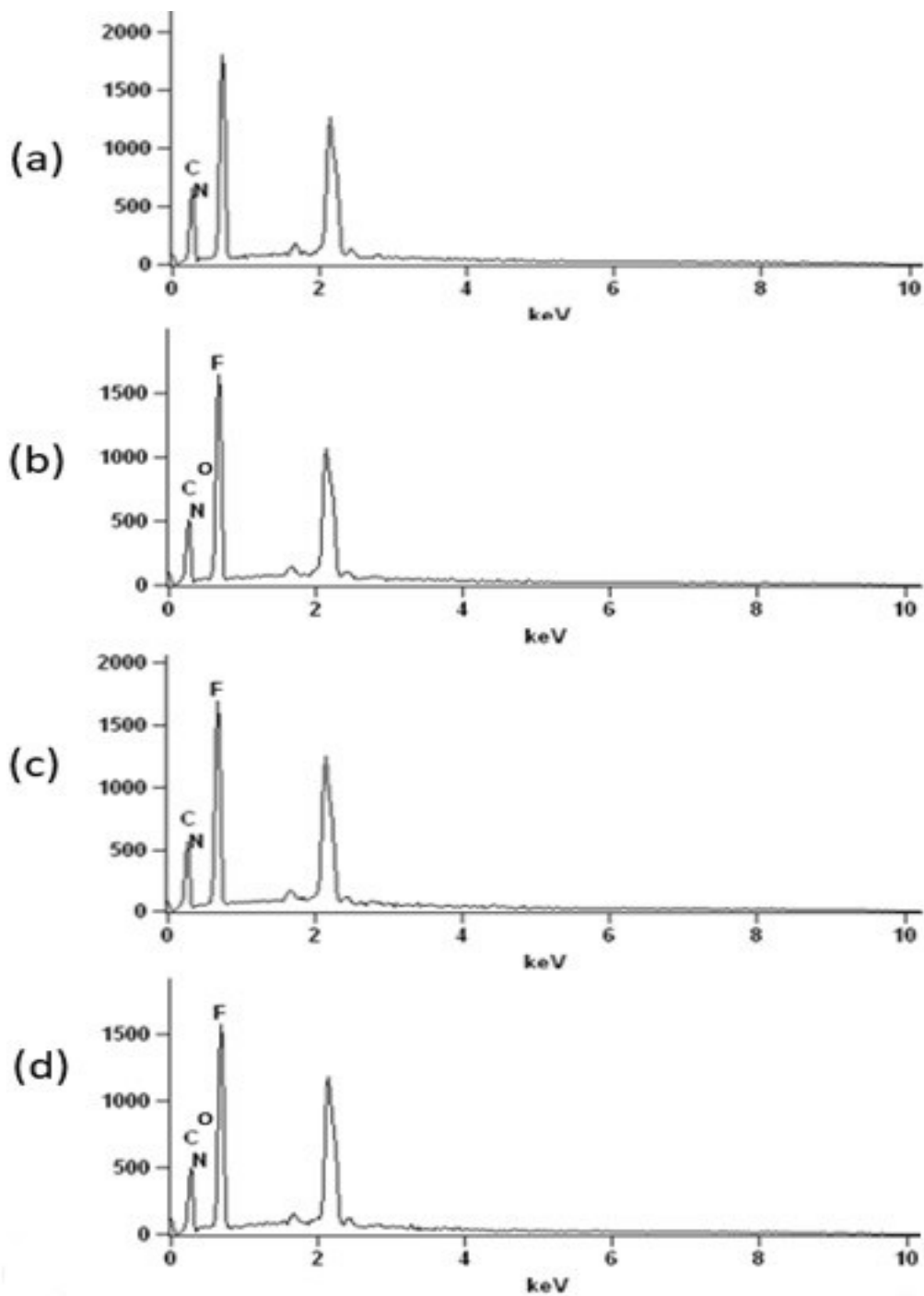
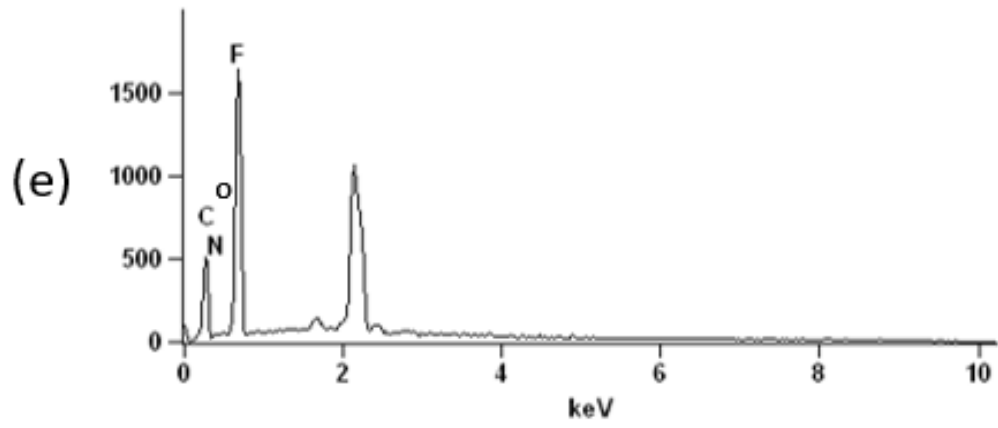
APÊNDICE A – Curvas de calibraçãoFigura 1 - Curva de calibração de absorvância *versus* concentração de sulfato de sódioFigura 2 - Curva de calibração de tensão superficial *versus* concentração de detergente

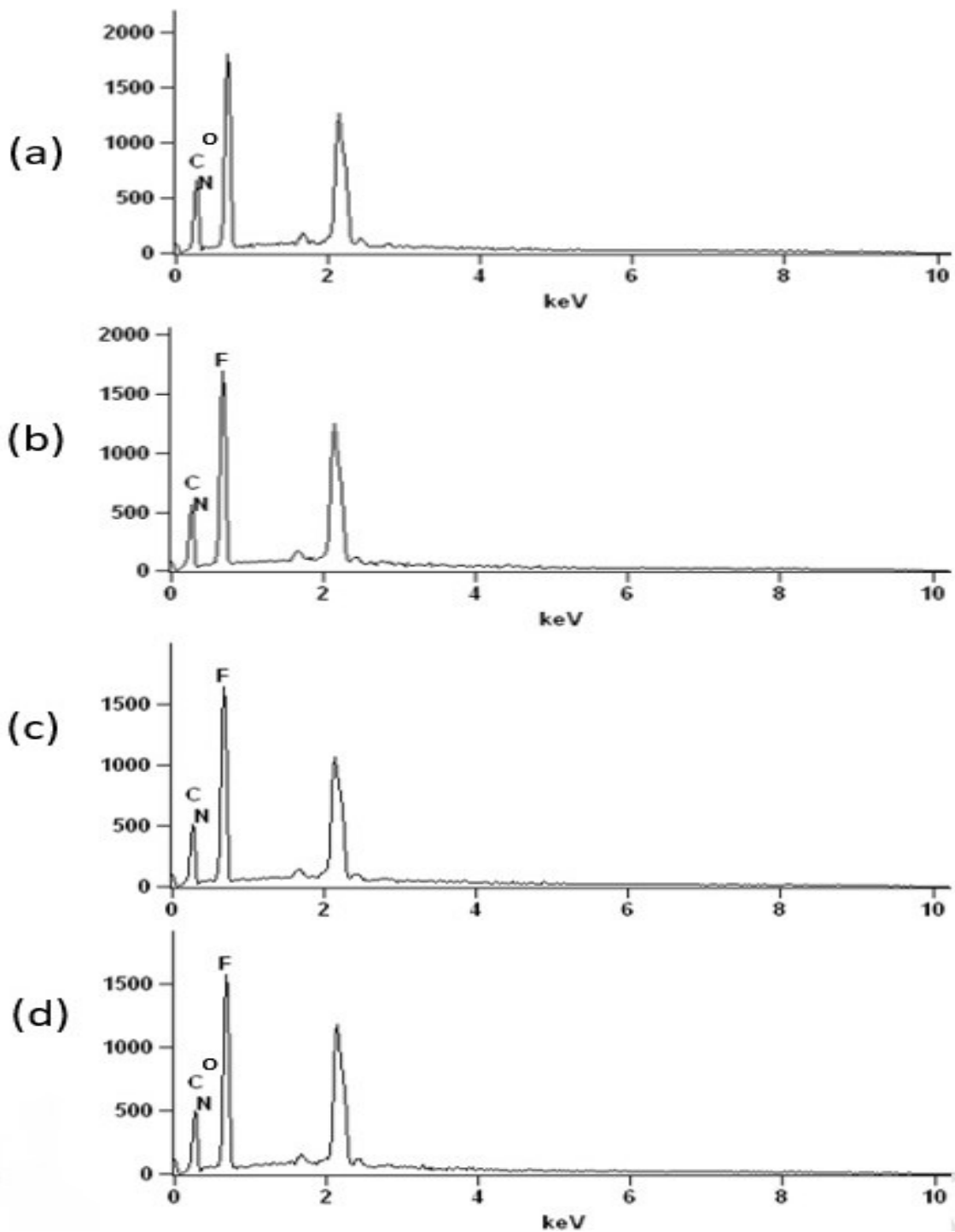
Figura 3 - Curva de calibração de tensão superficial *versus* concentração de dispersante

APÊNDICE B – Espectros de EDX da (a) membrana intacta e membranas utilizadas no processo de DM com solução de alimentação contendo as seguintes concentrações de corante PR: (b) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (e) $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

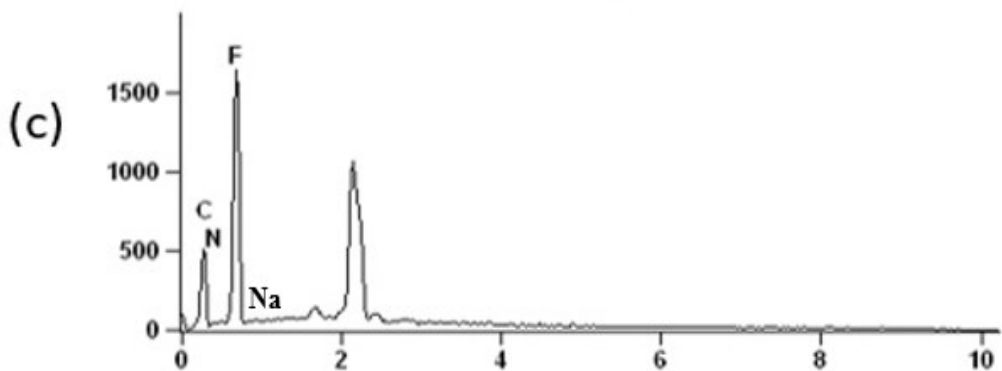
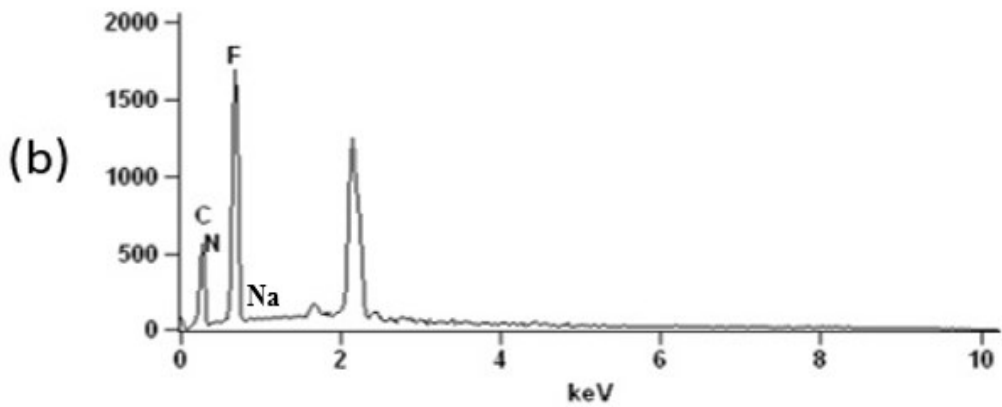
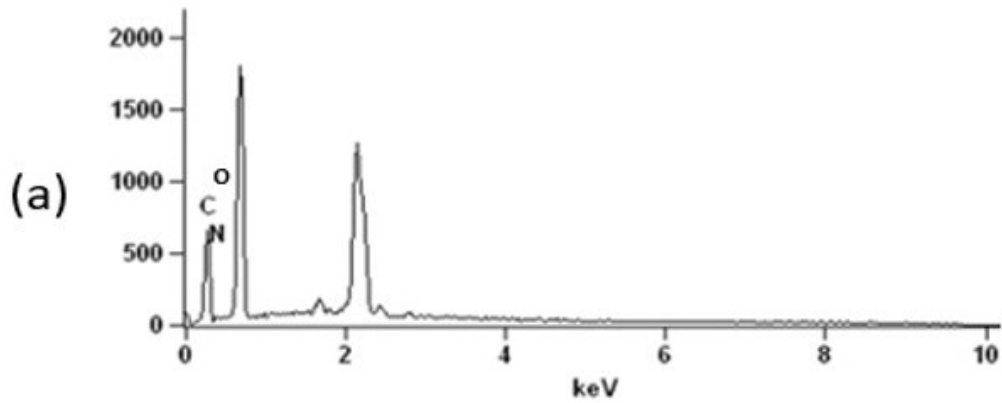


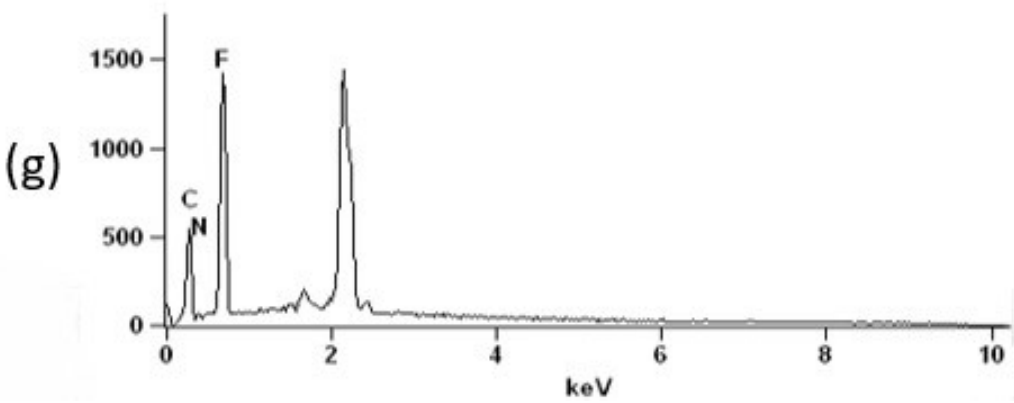
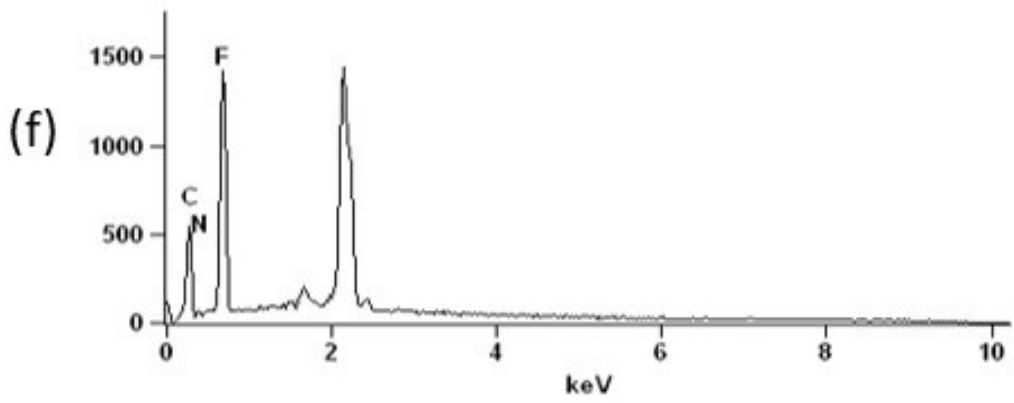
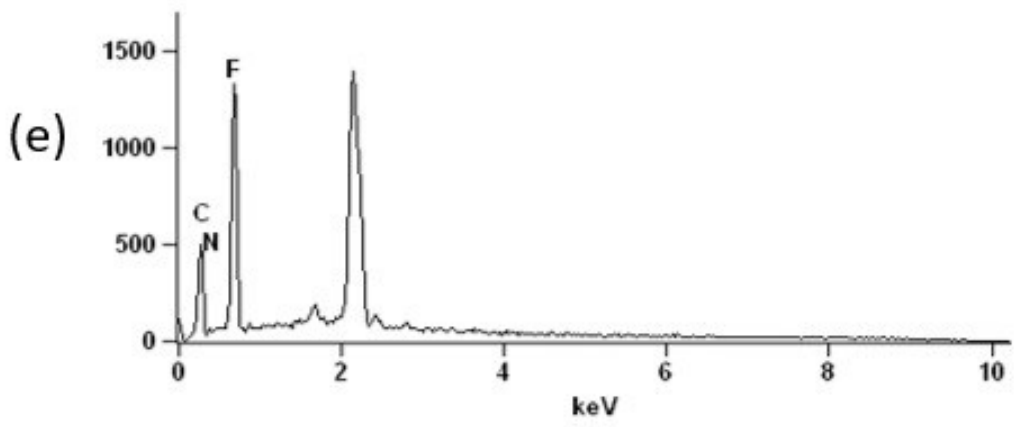
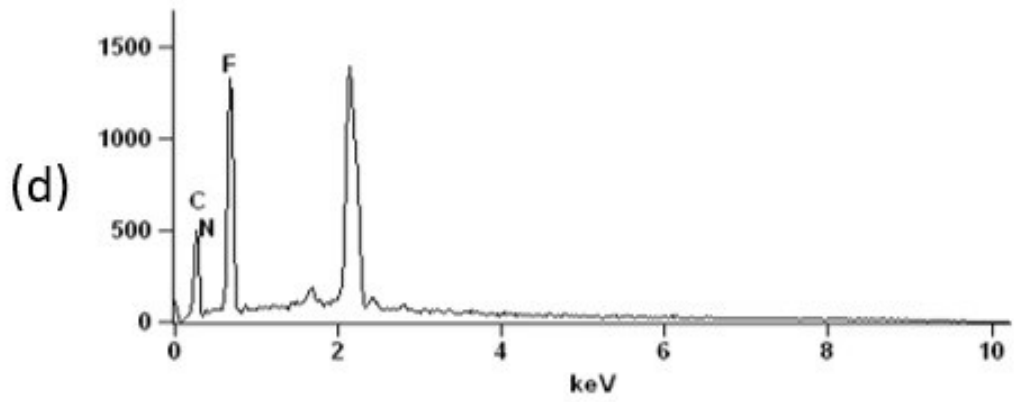


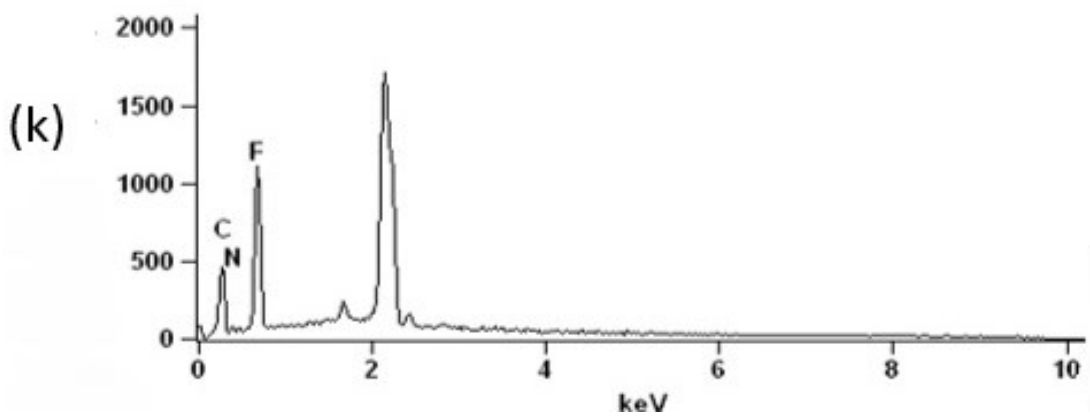
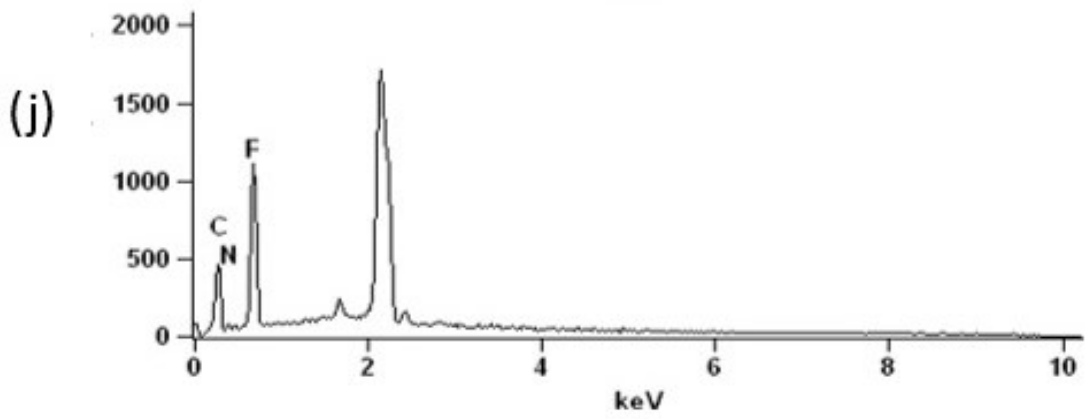
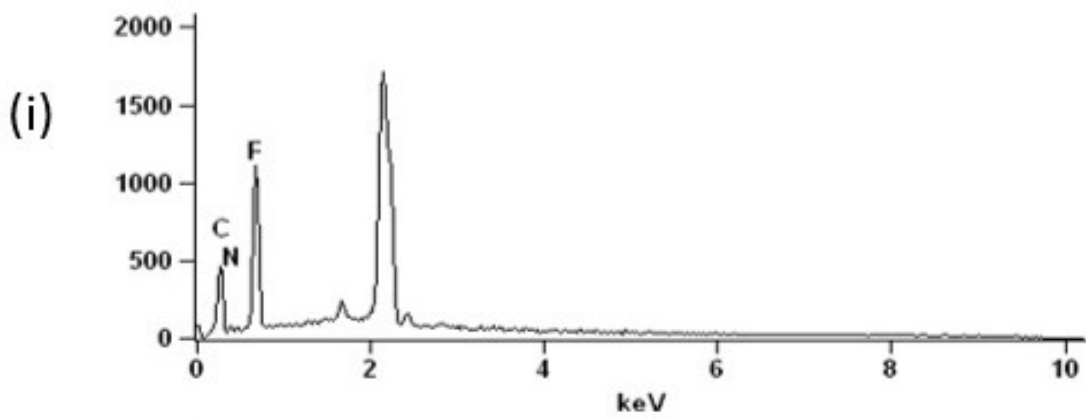
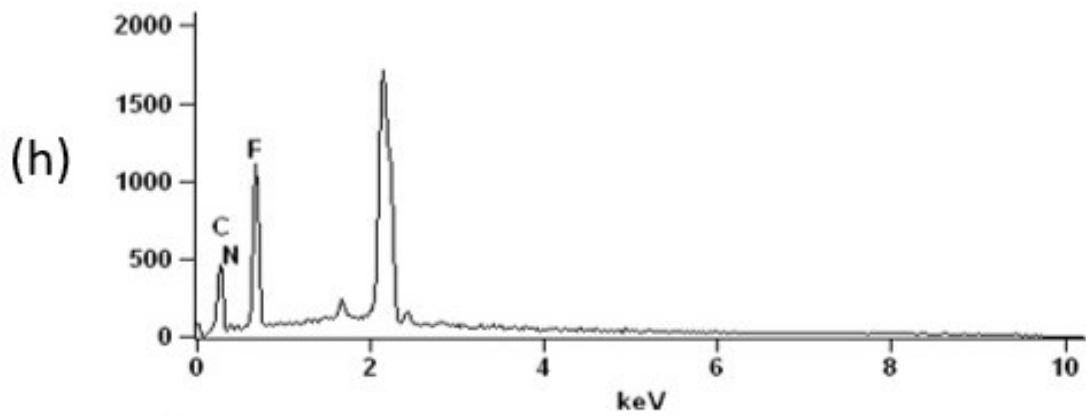
APÊNDICE C – Espectros de EDX das membranas utilizadas no processo de DM com solução de alimentação contendo as seguintes concentrações de corante PD: (a) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

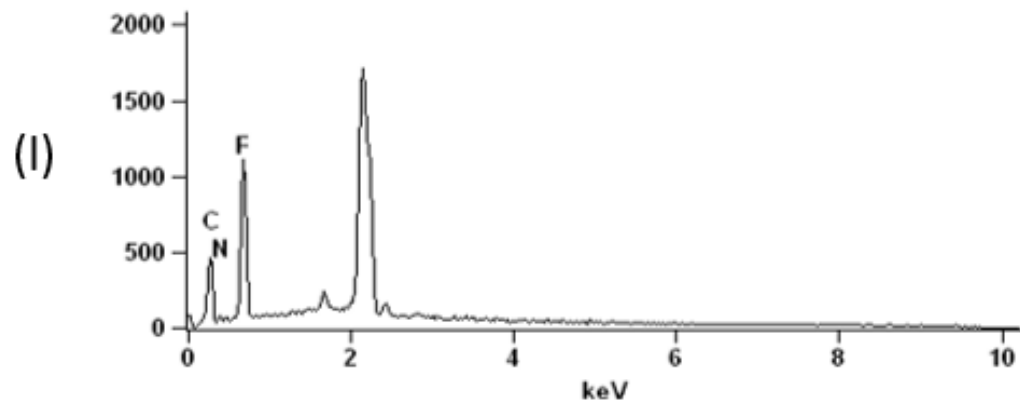


APÊNDICE D – Espectros de EDX de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação contendo (a) barrilha, (b) barrilha e corante PR, (c) sulfato de sódio, (d) sulfato de sódio e corante PR, (e) ácido fórmico, (f) ácido fórmico e corante PD, (g) banho de tingimento de algodão, (h) banho de tingimento de poliéster, (i) detergente, (j) detergente e corante PR, (k) dispersante, (l) dispersante e corante PD









APÊNDICE E – Espectros de FTIR da (a) membrana intacta e de membranas utilizadas em experimentos de DM com soluções de alimentação contendo (b) barrilha, (c) barrilha e corante PR, (d) sulfato de sódio, (e) sulfato de sódio e corante PR, (f) ácido fórmico, (g) ácido fórmico e corante PD, (h) banho de tingimento de algodão, (i) banho de tingimento de poliéster, (j) detergente, (k) detergente e corante PR, (l) dispersante, (m) dispersante e corante PD.

