



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

Bianca de Castro Santos

**Configurações multiestágio de destilação por membrana de contato direto para
recuperação de água residual de tingimento têxtil**

Florianópolis, SC, Brasil

2021

Bianca de Castro Santos

**Configurações multiestágio de destilação por membrana de contato direto para
recuperação de água residual de tingimento têxtil**

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

Florianópolis, SC, Brasil

2021

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

Santos, Bianca de Castro
Configurações multiestágio de destilação por membrana de
contato direto para recuperação de água residual de
tingimento têxtil / Bianca de Castro Santos ; orientador,
Cintia Maragoni , 2021.
101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. DMCD-MS. 3. PVDF. 4. Corantes
têxteis. 5. Análise energética. I. , Cintia Maragoni. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Bianca de Castro Santos

**Configurações multiestágio de destilação por membrana de contato direto para
recuperação de água residual de tingimento têxtil**

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

Prof.(a) Noeli Sellin, Dr.(a)
Universidade da Região de Joinville

Prof.(a) Cristiane da Costa, 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.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^ª. Dr^ª. Cintia Marangoni
Orientadora

Florianópolis, 2021

AGRADECIMENTOS

Esses dois anos e alguns meses de mestrado vieram para mim como uma jornada de muito aprendizado, mas também de muita provação. A minha caminhada só foi mais fácil devido à tantas pessoas que estiveram do meu lado e que aqui agradeço:

À Deus, por todas as oportunidades que a mim foram dadas e por colocar pessoas maravilhosas junto a mim.

Aos meus pais, Liu e Cida, e as minhas irmãs, Juliana e Tatiane, por sempre me apoiarem em tudo, mesmo quando a decisão foi de ficar tão longe de casa, e por todo amor que chega a mim de forma tão fácil. Esse título de mestre é tão meu quanto de vocês. Ao meu cunhado Flávio, por sempre me ajudar e se preocupar comigo.

Aos meus sobrinhos Ana e João e a minha afilhada Agatha, que eu nunca vou cansar de agradecer por serem luz e leveza na minha vida.

Ao Rafa, que chegou na minha vida no meio dessa jornada e que não poderia ser um companheiro melhor. Agradeço pela compreensão, por todo apoio nos momentos difíceis e por ficar orgulhoso até das minhas conquistas mais simples.

Às famílias Maines e Martinovsky, por me receberem e me acolherem como um dos seus da forma mais genuína que eu poderia imaginar.

À minha orientadora, Cintia Marangoni, por tanta paciência, compreensão, conhecimento compartilhado, companheirismo e por ter confiança em mim.

À minha família e amigos, sejam aqueles de muitos anos ou aqueles que fiz durante o mestrado. Muito obrigada por tornarem as coisas mais leves.

Às minhas companheiras do grupo DM, Regilene, Heloísa B. e Heloísa R., obrigada pela ajuda, por toda amizade pelas horas compartilhadas no laboratório.

Aos meus colegas do LCP, agradeço por sempre me estenderem a mão quando eu precisei.

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, em especial ao Leandro, pela ajuda nas análises e por toda disposição em ajudar.

Ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos e ao Laboratório de Controle e Processo de Polimerização por disponibilizar a estrutura adequada para realização desse trabalho.

E à CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas configurações da destilação por membrana de contato direto multiestágio utilizando soluções de quatro classes de corante têxtil (preto reativo, preto disperso, preto direto e preto ácido) e membranas comerciais de PVDF. Foram conduzidos experimentos com as configurações em série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente, utilizando as mesmas variáveis operacionais ($T_{\text{alimentação}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{permeado}} = 20^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{alimentação}} = 1,5\text{L}/\text{min}$, $Q_{\text{permeado}} = 0,7\text{L}/\text{min}$ e tempo de experimento = 4h). Foram avaliados produção de permeado e três critérios energéticos (eficiência térmica, consumo específico de energia e GOR). Os melhores resultados de vazão mássica de produto obtidos foram para o corante preto reativo na configuração em série ($\dot{m}=62,37\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) e para o corante preto direto na configuração em paralelo concorrente ($\dot{m}=53,22\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$). A análise energética demonstrou que a configuração em série se mostrou melhor. Visando a proposição de estratégias para incremento do fluxo de permeado, a configuração em série foi estudada com o uso de diferentes membranas (PVDF e PP). Esta proposta se mostrou mais eficiente quando comparada com apenas PVDF, sendo que o melhor resultado foi para o corante preto ácido (39,2% a mais de produto para a unidade com apenas PVDF). Também, foi avaliada a inserção de uma terceira unidade na configuração em série, cujos testes foram realizados com as soluções de corantes preto reativo e preto direto. Observou-se um acréscimo pequeno na quantidade de permeado de 5,7% para o corante preto reativo e de 8,5% para o direto, fato atribuído à elevação da temperatura do permeado e conseqüente redução da força motriz da operação. Posteriormente, foi avaliado a variação da condição operacional de vazão de permeado (1,5 L/min e 2,0 L/min) na configuração em série, com a solução de corante preto reativo. As variações de vazão se mostraram eficientes pois apresentaram aumentos de 18,3% e 26%, respectivamente. Por fim, foi também avaliada a adição de uma terceira unidade na configuração em paralelo concorrente usando o corante preto reativo, obtendo-se um valor 72,7% de vazão mássica de permeado maior que obtido para a mesma solução com duas unidades. Uma vez que todas as propostas e unidades multiestágio demonstraram ganhos de produtividade, ficou evidente que a contribuição desse trabalho para a DM aplicada à efluentes têxteis está baseada no aumento de produto final e em um melhor aproveitamento energético que a DMCD-MS proporciona.

Palavras-chave: DMCD-MS; Corantes têxteis; PVDF; Análise energética.

ABSTRACT

In the present work, configurations of multistage direct contact membrane distillation (MS-DCMD) were studied, using solutions of four classes of textile dye (reactive black, dispersed black, direct black, and acid black) and commercial PVDF membranes. Experiments were carried out with the configurations in series, parallel countercurrent, and parallel concurrent, using the same operational variables ($T_{\text{feed}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{permeate}} = 20^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{feed}} = 1,5\text{L}/\text{min}$, $Q_{\text{permeate}} = 0,7\text{L}/\text{min}$ and experiment time = 4h. Permeate production and three energy criteria (thermal efficiency, specific energy consumption and GOR) were evaluated. The best permeate flux was obtained for the reactive black solution in the series configuration ($\dot{m}=62.37\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) and the direct black in the concurrent parallel configuration ($\dot{m}=53.22\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$). In the energetic analysis, the series configuration was better. Aiming at proposing strategies to increase the permeate flux, the series configuration was studied using different membranes (PVDF and PP). This proposal was more efficient when compared with only PVDF, and the best result was for the acid black solution (with 39.2% more product for the same dye with only PVDF), due to the better characteristics than the PP membrane has. Also, the addition of a third unit in the series configuration was evaluated, whose tests were carried out with the solutions of reactive black and direct black. There was an increase in the amount of permeate was low: 5.7% for the reactive black and 8.5% for the direct black, a fact attributed to the rise in the temperature of the permeate and the consequent reduction in the driving force of the operation. Later, the variation of the permeate flow operating condition (1.5 L / min and 2.0 L / min) in the series configuration was evaluated with the reactive black solution. Flow variations become efficient as the compaction is 18.3% and 26% respectively. Finally, the addition of a third unit in the parallel configuration was also evaluated using the reactive black dye, obtaining a value of 72.7% of the same permeate mass flow rate greater than the compound for the solution with two units. Since all proposals and multistage units demonstrated productivity gains, it was evident that the contribution of this work to the DM applied to textile effluents is based on the increase of the final product and on better energy use that the DMCD-MS offers.

Keywords: MS-DCMD; Textile dye; PVDF; Energetic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Características das diferentes classes de corantes têxteis.	22
Figura 2 – Etapas características do processamento têxtil indicando o consumo de água e geração de efluentes.	24
Figura 3 - Representação esquemática do processo de destilação por membranas.	27
Figura 4 – Configurações convencionais do processo de destilação por membranas e suas variações.	28
Figura 5 - Configuração em (a) série e em (b) paralelo do processo de destilação por membrana multiestágio.	32
Figura 6 - Propriedades das membranas de PVDF, PP e PTFE.	34
Figura 7 – Representação do ângulo de contato de superfícies.	36
Figura 8 – Evolução temporal dos trabalhos de DM-MS publicados na literatura.	45
Figura 9 – Distribuição por tipo de unidade empregada dos trabalhos de DM-MS publicados desde 2007.	45
Figura 10 – Representação da unidade de destilação por membranas.	50
Figura 11 – Fotografias do módulo pequeno (a), módulo grande (b) e os dois módulos montados (c) utilizados na DMCD.	51
Figura 12 – Diagrama esquemático dos experimentos de DMCD-MS.	52
Figura 13 – Representação esquemática das configurações DMCD-MS em série (a), paralelo contracorrente (b) e paralelo concorrente (c).	54
Figura 14 - Comparação entre unidades únicas com tamanhos diferentes.	61
Figura 15 - Relação tamanho da membrana pelo valor final de fluxo.	62
Figura 16 – Resultados obtidos para a configuração em série com duas unidades, alternando-se a ordem do tamanho das células de permeação.	64
Figura 17 – Resultados obtidos nos experimentos com água empregando-se unidades multiestágio, comparando-se com a configuração única.	67
Figura 18 - Potencial zeta das membranas de PVDF e PTFE.	71
Figura 19 - Potencial zeta dos corantes têxteis em solução aquosa.	72
Figura 20 – Ângulo de contato das membranas de PVDF intacta e usadas.	75
Figura 21 - FTIR da membrana de PVDF intacta e com as soluções empregadas neste estudo.	75

Figura 22 - Valores de vazão mássica de água permeada comparando-se a unidade multiestágio em série com membrana de PP + PVDF e apenas com membrana de PVDF.....	83
Figura 23 - Comparação entre os experimentos com uma, duas e três unidades utilizando água destilada como solução de alimentação.....	85
Figura 24 – Variações de (a) temperatura, (b) fluxo e (c) produtividade por estágio em série.	87
Figura 25 – Variações de (a) vazão mássica e (b) temperatura de entrada do permeado para os experimentos em série com uma, duas e três unidades.	89
Figura 26 - Resultados obtidos para a proposta de alteração de condições de vazões na unidade com três estágios, comparando-se com as anteriormente empregadas.	90
Figura 27 – Valores de vazão mássica para a solução de corante preto reativo para as configurações única, paralelo concorrente com duas unidades e paralelo concorrente com 3 unidades.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações da DM apresentadas na literatura.....	42
Tabela 2 – Variáveis operacionais do processo.....	53
Tabela 3 –Vazões de alimentação e permeado empregadas nos experimentos em série com três unidades.....	53
Tabela 4 – Resultados para águas residuais na unidade única.	69
Tabela 5 - Valores de espessura obtidos para membranas de PVDF intacta e após os experimentos.	73
Tabela 6 - Valores de porosidade obtidos para membranas de PVDF intacta e após os experimentos.	74
Tabela 7 – Resultados obtidos para o estudo realizado com o corante preto reativo.....	76
Tabela 8 - Resultados obtidos para o estudo realizado com o corante preto disperso.	77
Tabela 9 - Resultados obtidos para o estudo realizado com o corante preto direto.	79
Tabela 10 - Resultados obtidos para o estudo realizado o corante preto ácido.....	80
Tabela 11 – Desempenho de cada parâmetro de eficiência do processo em relação as diferentes classes de corante testadas nas unidades multiestágio.	79
Tabela 12 – Valores de análise energética para os experimentos em série com PVDF e com diferentes membranas.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação brasileira da indústria têxtil e de confecção
AC	Ângulo de contato
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DM	Destilação por membrana
DM-MS	Destilação por membrana com multiestágios
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
ET	Eficiência térmica
GOR	Gained output ratio
LEP	Pressão de entrada de líquido
NIPS	Separação de fase induzida por não-solvente
PA	Poliamida
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Re	Número de Reynolds
SEC	Consumo específico de energia térmica
TIPS	Separação de fase induzida por temperatura
VIPS	Separação de fase induzida por vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
2.1.1	Corantes têxteis.....	21
2.1.2	Geração de efluentes têxteis e métodos de tratamento.....	22
2.2	DESTILAÇÃO POR MEMBRANA.....	26
2.2.1	Configurações.....	27
2.2.2	Multiestágio	31
2.2.3	Membranas.....	33
2.2.3.1	<i>Caracterização de membranas</i>	<i>36</i>
2.2.3.1.1	Hidrofobicidade	36
2.2.3.1.2	Espessura	37
2.2.3.1.3	Porosidade.....	37
2.2.4	Desempenho do processo de destilação por membranas	38
2.2.4.1	<i>Condições operacionais.....</i>	<i>38</i>
2.2.4.2	<i>Polarização da temperatura</i>	<i>38</i>
2.2.4.3	<i>Fouling.....</i>	<i>39</i>
2.2.4.4	<i>Molhabilidade.....</i>	<i>39</i>
2.2.4.5	<i>Fatores energéticos</i>	<i>40</i>
2.3	APLICAÇÕES DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS.....	41
2.3.1	DM aplicado a águas residuais têxteis	42
2.3.2	Estado da arte de DM-MS	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49

3.1	CORANTES	49
3.2	MEMBRANAS	49
3.3	UNIDADE DM.....	49
3.4	EXPERIMENTOS DMCD-MS.....	52
3.5	CRITÉRIOS DE DESEMPENHO DO PROCESSO	54
3.5.1	Fluxo de permeado	54
3.5.2	Número de Reynolds	55
3.5.3	Rejeição de cor	55
3.5.4	Análise energética	56
3.5.4.1	<i>Eficiência Térmica.....</i>	56
3.5.4.2	<i>Consumo específico de energia térmica.....</i>	57
3.5.4.3	<i>Gained output ratio.....</i>	57
3.5.4.4	<i>Consumo específico de energia elétrica.....</i>	57
3.5.5	Caracterização das membranas	58
3.5.5.1	<i>Hidrofobicidade.....</i>	58
3.5.5.2	<i>Espessura.....</i>	58
3.5.5.3	<i>Porosidade.....</i>	58
3.5.5.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	59
3.5.6	Caracterização dos corantes	59
4	RESULTADOS	60
4.1	DEFINIÇÃO PRELIMINAR - TESTES COM ÁGUA	60
4.1.1	Unidade única – influência do tamanho da unidade	60
4.1.2	Multiestágio em Série – definição da ordem em relação ao tamanho da unidade	63
4.1.3	Multiestágio Paralelo - determinação da direção de fluxo das correntes.....	65
4.1.4	Comparativo entre configurações	66

4.2	DMCD-MS COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS	69
4.2.1	Unidade única com águas residuais têxteis	69
4.2.2	Corante preto reativo	76
4.2.3	Corante preto disperso	77
4.2.4	Corante preto direto	78
4.2.5	Corante preto ácido	79
4.3	COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES CLASSES DE CORANTES.....	80
4.4	ESTRATÉGIAS PARA MAXIMIZAÇÃO DO FLUXO	82
4.4.1	Duas unidades com membranas diferentes	82
4.4.2	Aumento do número de estágios em série.....	84
4.4.3	Alteração de condição operacional.....	89
4.4.4	Aumento do número de estágios em paralelo concorrente	91
5	CONCLUSÃO.....	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil demanda uma grande quantidade de água nos seus processos. Para cada quilograma de material tingido usa-se entre 70-150 L de água (CHOLLOM *et al.*, 2015) e grandes volumes de águas residuais contendo produtos químicos e corantes têxteis são gerados devido a este elevado consumo de água. O tratamento dos efluentes gerados para despejo e para reutilização da água são aspectos que vêm atraindo muita atenção nos últimos anos. Uma das maiores dificuldades do tratamento de efluentes de origem têxtil está na complexidade dessas águas residuais, compostas por corantes, sais, gomas, ceras, álcool, ácidos, detergentes e diversos outros produtos químicos que terão sua presença no efluente determinada pelo tipo de processo e equipamentos aplicados na indústria. Esta complexidade se torna maior ao considerar que existem cerca de 2000 tipos de corantes têxteis disponíveis para a indústria (GUARATINI; ZANONI, 2000),

Os efluentes têxteis são altamente poluentes e contém cor, o que causa escassez de luz em corpos hídricos, essencial para o desenvolvimento de organismos aquáticos. O interesse atualmente não é apenas em tecnologias para remover a cor e tratar os efluentes para adequá-los ao despejo, mas em técnicas que são capazes de produzir água reutilizável, remover a toxicidade, recuperar corantes e sais, não produzir lodo tóxico e se possível não produzir lodo nenhum (HOLKAR *et al.*, 2016).

Os tratamentos convencionais empregados atualmente são capazes de tratar a água para despejo na natureza, mesmo que seja necessário o uso de mais de uma técnica. Porém, não permitem o reuso da água, seja por produtos químicos que são adicionados, por subprodutos gerados durante o processo, por compostos que não são removidos ou por gerar lodo tóxico que não é completamente removido do efluente.

A Destilação por Membranas (DM) é uma técnica atrativa para tratamento e reúso de águas residuais têxteis, principalmente a configuração por contato direto (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). É uma técnica de separação térmica, onde uma membrana hidrofóbica microporosa funciona como uma barreira física, permitindo apenas a passagem de vapor. Na Destilação por Membranas por Contato Direto (DMCD) o efluente a ser tratado, ou seja, a alimentação do processo, assim como a água recuperada – o permeado – se mantém em contato com a membrana. Após o vapor atravessar a membrana para o lado oposto, ocorre a

condensação e a massa permeada passa a fazer parte da vazão de permeado que é posteriormente coletado.

Uma das maiores limitações da DM é a relativa baixa produtividade. A operação de Destilação por Membrana com Multiestágio (DM-MS), utilizando principalmente a configuração DMCD, surge como uma técnica simples e que se apresenta mais compacta, versátil, com melhor custo benefício e maior produtividade quando comparada a um único módulo DMCD (LEE *et al.*, 2016). A DM-MS é majoritariamente aplicada para dessalinização, não se tendo conhecimento sobre a sua utilização para tratamento de efluentes têxteis. Este aspecto representa a necessidade de novas pesquisas sobre esse processo para aplicação especificamente em águas residuais têxteis. A composição da alimentação pode alterar o comportamento do processo, e neste sentido, o que já é estabelecido para dessalinização pode não ter o mesmo resultado para águas residuais têxteis.

Assim, neste trabalho foi proposto aplicar o processo de DMCD-MS no tratamento de efluentes têxteis utilizando três configurações: série e paralelo, com fluxo concorrente e contracorrente. Estratégias visando a maximização do fluxo de permeado também foram associadas a estas configurações. Tais estratégias foram: aumento do número de unidades para a configuração em série e paralelo concorrente, utilizar duas membranas diferentes na configuração em série e variar a vazão de permeado na configuração em série com três unidades.

A potencialidade das técnicas de DM para tratamento de efluentes têxteis e reúso da água e, a falta de trabalhos sobre a técnica DM-MS que se apresenta como promissora no que diz respeito à produtividade de permeado e facilidade de operação, foram os principais motivadores para o presente trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a operação multiestágio no processo de destilação por membrana de contato direto aplicado ao reúso de águas residuais têxteis.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Verificar o comportamento da membrana de PVDF aplicada ao processo de destilação por membranas com soluções sintéticas de águas residuais têxteis;
- b) Determinar o desempenho de configurações multiestágio aplicadas a recuperação de água em soluções sintéticas com corantes, considerando aspectos energéticos e de produção de permeado;
- c) Identificar a configuração multiestágio mais adequada de acordo com a classe de corante estudada (reativo, disperso, direto e ácido);
- d) Avaliar diferenças entre as configurações propostas comparando-se as classes de corantes reativo, disperso, direto e ácido;
- e) Estudar diferentes estratégias para maximizar o fluxo de permeado na DM-MS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Desde a revolução industrial, a indústria têxtil vem sendo muito presente como uma indústria de transformação no mundo todo. No Brasil, o setor tem aproximadamente 200 anos e produz anualmente, em média, 1,2 milhões de toneladas de tecidos. É a maior cadeia têxtil completa do ocidente, que engloba desde a plantação do algodão até os desfiles de moda (ABIT, 2019).

O processo produtivo têxtil pode ser resumido em basicamente três etapas: fiação, tecelagem e acabamento, sendo as duas primeiras essencialmente mecânicas, ou seja, não há geração significativa de águas residuais. Os efluentes são formados nos setores do beneficiamento que mais consomem água e produtos químicos: tingimento e lavagem (BELTRAME, 2000).

O tingimento é o processo de coloração dos produtos têxteis de forma homogênea, mediante a aplicação de matérias colorantes por meio de máquinas de tingimento contínuas ou por esgotamento. As matérias colorantes são divididas em duas categorias, corante e pigmento. Os corantes se difundem para o interior da fibra por interações físico-químicas e os pigmentos são fixados no substrato têxtil por meio de resinas sintéticas (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Devido às diferentes operações no processamento têxtil que utilizam água, a indústria têxtil é a principal geradora de águas residuais. Os efluentes possuem diversos produtos químicos, como ácidos, álcalis, corantes, amido, agentes dispersantes, sabões e peróxido de hidrogênio, sendo as águas residuais, quase todas, altamente poluídas. Em se tratando de impacto ambiental, estima-se que a indústria têxtil use mais água do que qualquer outra indústria globalmente. As fábricas de tecidos de tamanho médio consomem, em média, 200 litros de água por quilograma de tecido processado por dia (HOLKAR *et al.*, 2016).

Mesmo com as tecnologias atuais estima-se que a quantidade de efluentes têxteis gerados por ano no mundo seja de aproximadamente 2,4 bilhões de toneladas contendo diferentes tipos de contaminantes, incluindo substâncias tóxicas (NING *et al.*, 2015). Tratamentos convencionais físicos, químicos e biológicos não removem a cor totalmente dos efluentes e produtos químicos são adicionados durante o processo de separação de componentes, o que conseqüentemente inviabiliza o reúso da água na indústria têxtil (CHOLLOM *et al.*, 2015). Tecnologias que viabilizam o reaproveitamento da água tratada ou

a recuperação de constituintes dos efluentes ainda são necessárias, visto que as atuais não atendem a esses critérios.

2.1.1 Corantes têxteis

Os corantes têxteis são compostos orgânicos complexos e que têm habilidade de criar cor quando aplicados às fibras. Possuem dois componentes principais, os cromóforos, que produzem a sensação de diversas tonalidades de cores, e os auxicromos, que dão brilho e intensidade à cor. As cores dos corantes são resultado da absorção de radiação eletromagnética na faixa de luz visível, e cada cor possui um comprimento de onda pré-determinado, sendo que quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa será a cor observada. Os componentes que controlam a fixação dos grupos cromofóricos no substrato têxtil são a base para que os corantes sejam divididos em categorias (MORAES; RAVAGNANI; BITTENCOURT, 2010).

A classificação dos corantes têxteis apresentada na Figura 1 segue o padrão do *Colour Index* publicado pela *The Society of Dyers and Colourists e Association of Textile Chemists and Colorists* (COLOURISTS; COLORISTS, 1971).

A penetração do corante nas fibras é dependente da interação fibra/água. As fibras hidrofílicas possuem uma proporção relativamente alta de regiões amorfas advindas da ionização dos grupos polares em água. Tal característica aumenta a sua acessibilidade aos corantes. Os corantes penetram nas fibras e podem ou não reagir com as mesmas durante o tingimento (MORAES; RAVAGNANI; BITTENCOURT, 2010).

Após o tingimento, os tecidos ou fibras devem ser lavados para remoção dos corantes não fixados. A fixação da molécula de corante na fibra acontece geralmente em solução aquosa e podem envolver quatro tipos de ligações: iônicas, de hidrogênio, covalentes e de Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000). O grau de fixação do corante varia de acordo com cada classe e com alguns fatores, como temperatura, pH, tempo e compostos químicos auxiliares. Os corantes reativos possuem a mais baixa taxa de fixação, enquanto os corantes básicos são os que apresentam menor perda no efluente.

Figura 1 – Características das diferentes classes de corantes têxteis.

	Fibra	Características
Reativo	Celulósicas e proteicas	Solúvel em água, cor sólida e grupo funcional reativo
Ácido	Proteicas, acrílicas e poliamídicas	Solúvel em água e grupos funcionais aniônicos
Disperso	Hidrofóbicas	Insolúvel em água e caráter não iônico
Direto	Celulósicas	Solúvel em água, fácil aplicação e caráter aniônico
Básico	Acrílicas	Solúvel em água, cores vivas e fluorescentes sólidas
À cuba	Celulósicas	Insolúvel em água e grupo funcional cetônico
Sulfúrico	Celulósicas	Insolúvel em água e tonalidades escuras

Fonte: Autor (2021).

O maior problema da baixa fixação de corantes está na cor presente nos efluentes e nos produtos de decomposição do corante. A mais baixa concentração de corantes nas águas residuais pode alterar a cor dos rios e causar problemas mais sérios, como acumulação, perda de biodisponibilidade e dificuldade da luz do sol chegar aos níveis mais profundos dos corpos hídricos. As águas residuais têxteis são caracterizadas por ter demanda química e bioquímica de oxigênio, pH e salinidade altos, além da presença de produtos que são adicionados durante o processo de tingimento para melhorar a fixação do corante (sais de nitrato e sulfato, surfactantes e sulfetos) e de metais pesados (cromo, cádmio, zinco, etc) (O'NEILL *et al.*, 1999; OZDEMIR *et al.*, 2013).

2.1.2 Geração de efluentes têxteis e métodos de tratamento

Na indústria têxtil, a água é um fator indispensável. Segundo Ferreira (2019), os recursos hídricos são utilizados desde o início da cadeia de produção nas plantações de fibras naturais até nos processos de beneficiamento e enriquecimento, etapas essas que são as maiores

consumidoras de água. A indústria têxtil é grande consumidora de produtos químicos e considerada um dos principais ramos da indústria a poluir água potável.

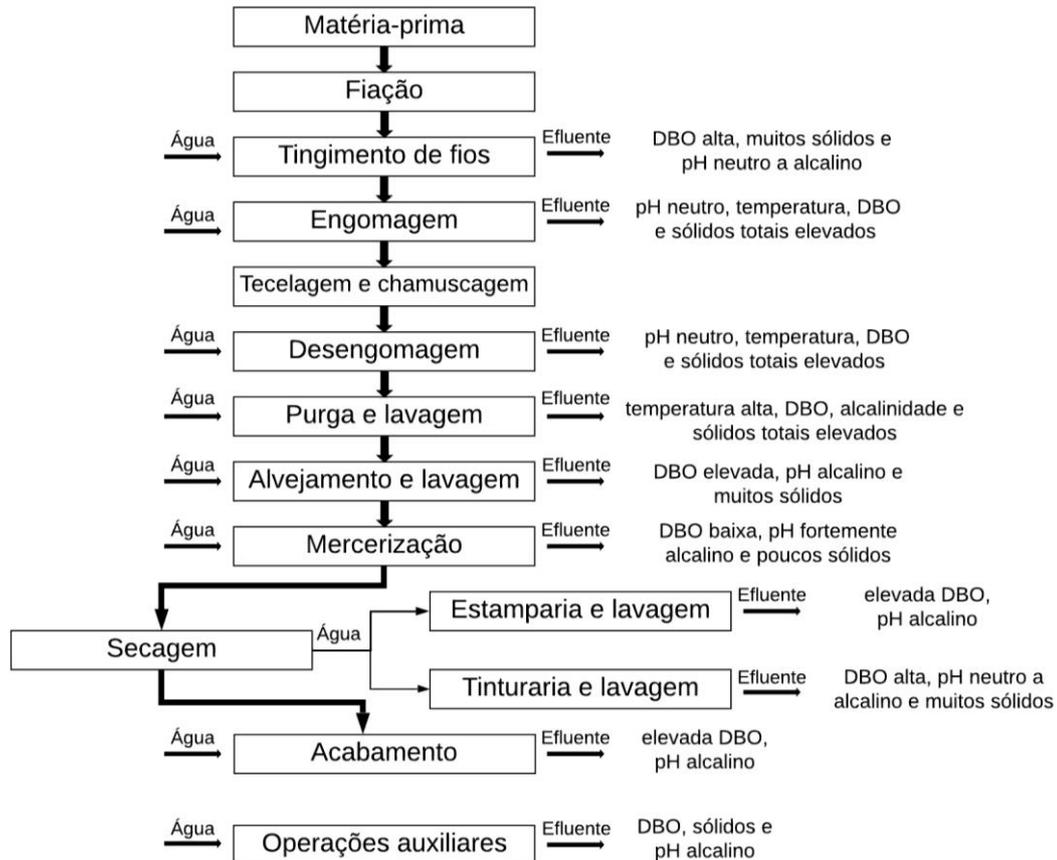
As águas residuais têxteis variam muito na sua composição devido à sua formação se originar em vários processos, como lavagem, tingimento, engomagem, purga e tratamentos enzimáticos (BASTIAN; ROCCO, 2009). Os efluentes gerados contêm alta quantidade de sal, carga orgânica e presença de cor. Zanella *et al.* (2010) explicam que a coloração presente nos efluentes se deve às matérias colorantes usadas na etapa de tingimento que não se fixam no substrato e se perdem durante o processo de lavagem, sendo estimado que isso ocorre com 15 a 50% dos corantes utilizados.

Na Figura 2 são apresentadas as etapas do processamento têxtil, assim como o consumo de água, geração e características de efluentes. As maiores parcelas de poluição entre os processos têxteis acontecem nos estágios de pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamento de materiais. Na desengomagem gera-se a maior parte da poluição dos efluentes e no tingimento, a maior quantidade de águas residuais. O tingimento compreende etapas de preparação do corante, banho e lavagem dos tecidos, que consomem a maior quantidade de água e conseqüentemente geram elevados volumes de efluentes.

Os efluentes de uma planta têxtil são geralmente constituídos dos seguintes materiais: amidos, dextrina, gomas, glicose, ceras, álcool, ácidos graxos, ácido acético, sabão, detergentes, hidróxido de sódio, carbonatos, sulfetos, sulfitos, cloretos, corantes, pigmentos, peróxidos, silicones, resinas, fluorocarbonos, gelatina e carboximetilcelulose. As quantidades e composições de águas residuais têxteis variam por diferentes fatores, como tipo e tamanho da fábrica, tipo da fibra trabalhada, produto final, definição do processo e uso de químicos (PATEL; VASHI, 2015). De fato, um dos problemas mais recorrentes em efluentes têxteis consiste na variabilidade de sua composição, decorrente dos diferentes tipos de processos envolvidos na cadeia produtiva.

Para que ocorra o despejo dos efluentes têxteis nos corpos hídricos naturais, os parâmetros químicos, físicos e biológicos devem obedecer à resolução 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Para adequar os valores aos estabelecidos pela legislação, se faz necessário medidas que diminuam os resíduos. Ou seja, basicamente o efluente tratado não deve ter cor e componentes tóxicos e/ou recalcitrantes.

Figura 2 – Etapas características do processamento têxtil indicando o consumo de água e geração de efluentes.



Fonte: Autor (2021).

Convencionalmente, o tratamento das águas residuais têxteis pode ser físico, químico, biológico ou híbrido, onde são combinados tratamentos já existentes. A coagulação e a floculação são tratamentos físicos muito utilizados para remoção de partículas. Nestes tratamentos, agentes coagulantes inorgânicos desestabilizam partículas pequenas, formando agregados com que podem ser removidos por processos de separação, como sedimentação. Essas técnicas são usadas de forma efetiva no tratamento têxtil, porém possuem baixa eficiência para eliminar algumas classes de corantes. São limitadas porque geram uma grande quantidade de lodo e os coagulantes inorgânicos utilizados podem deixar concentrações altas de metais nos efluentes, como alumínio, que pode causar demência e Alzheimer (HOLKAR *et al.*, 2016; KUMBASAR; KÖRLÜ, 2016).

Os processos biológicos removem a matéria dissolvida dos efluentes utilizando microrganismos e sua eficiência depende da adaptação desses organismos e da atividade

enzimática. Culturas puras ou mistas de microrganismos podem ser utilizadas para o tratamento. As partículas de corantes são atacadas em diferentes posições por cepas de organismos e são decompostas, o que evita a geração de sub produtos tóxicos (GOGATE; PANDIT, 2004).

Técnicas não convencionais vêm sendo estudadas e aplicadas para o tratamento de efluentes industriais. Dentre os tratamentos físicos, a adsorção vem atraindo muita atenção por sua efetiva remoção de cor. O carvão ativado é um ótimo adsorvente, porém seu alto preço faz com que substituintes sejam procurados, como resinas poliméricas, cinzas voláteis e turfa. As técnicas de filtração como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa são usadas para recuperação e reúso de água, porém possuem custo inicial elevado e podem gerar outros efluentes com corantes insolúveis em água (HOLKAR *et al.*, 2016).

Tecnologias baseadas na oxidação vêm sendo usadas cada vez mais e algumas delas são aplicadas em condições ambientais. A cavitação é uma técnica de formação, crescimento e subsequente colapso de microbolhas em um intervalo de tempo muito pequeno, variações como a cavitação acústica e hidrodinâmica já foram estudadas. A fotocatalise é um tratamento que mineraliza por completo os componentes em condições leves de pressão e temperatura. Também são estudados processos de oxidação com ataque direto dos oxidantes, como a ozonização que utiliza ozônio no tratamento e o uso de peróxido de hidrogênio (LIU *et al.*, 2021). A tecnologia Fenton é um avançado processo de oxidação que utiliza as características do reagente Fenton para degradar poluentes orgânicos, sua essência está na reação em cadeia entre Fe^{2+} e H_2O_2 , que ao catalisar forma o radical hidroxila com forte oxidação que promove degradação de poluentes (MENG; BU; LIN, 2021). Dentre os tratamentos químicos, a oxidação é mais utilizada devido à sua fácil aplicação, mas contém a desvantagem de ser uma técnica que possui custo inicial caro.

Os biorreatores de membrana empregam um estágio biológico e módulos de membranas, sendo que cada estágio possui uma função: o estágio biológico tem a função de degradar poluentes orgânicos e as membranas separam os micro-organismos do efluente tratado. Esse método de tratamento oferece vantagens sobre os biológicos clássicos, como uma completa retenção dos biomas dentro do reator devido ao uso das membranas e é considerado um tratamento, geralmente, efetivo na remoção de contaminantes (MARROT *et al.*, 2004).

As águas residuais têxteis possuem composição complexa e grandes emissões, o que torna difícil seu tratamento. Apenas um processo de tratamento pode não ser suficiente para remover os poluentes de forma efetiva e os tratamentos convencionais, embora efetivos não

viabilizam o reúso da água. Muitos tratamentos utilizam diferentes classes de produtos químicos ou geram subprodutos que permanecem no efluente tratado, fatores que impedem o reúso da água, o que conseqüentemente leva ao seu descarte. Com o aumento da escassez de água e da procura por processos com descarga zero de líquido, é extremamente importante a utilização de tratamentos que viabilizem o reúso de água.

Estudos vêm sendo realizados para recuperar componentes dos efluentes de indústrias têxteis. Chidambaram, Oren e Noel (2015) e Vishnu, Palanisamy e Joseph (2008) utilizaram membranas para recuperar água e sais de efluentes do banho de tingimento em processos têxteis. Zahedi, Amraei e Biglari (2009) estudaram a recuperação de corante reativo vermelho de solução aquosa utilizando membranas e Buscio, Crespi e Gutiérrez-Bouzán (2015) recuperaram corante índigo de uma planta têxtil real e reutilizaram-no na mesma planta.

Estes estudos demonstram que os processos envolvendo membranas podem ser utilizados não só para recuperação de água, mas também para recuperação de componentes desejáveis, como corantes têxteis. Processos baseados em membranas oferecem possibilidades atraentes na separação de corantes hidrolisados e auxiliares do tingimento, reduzindo a coloração e a DQO. A definição de um processo de membrana para separar contaminantes é guiada pela qualidade do permeado necessário para reutilização na indústria têxtil (CHOLLOM *et al.*, 2015).

2.2 DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

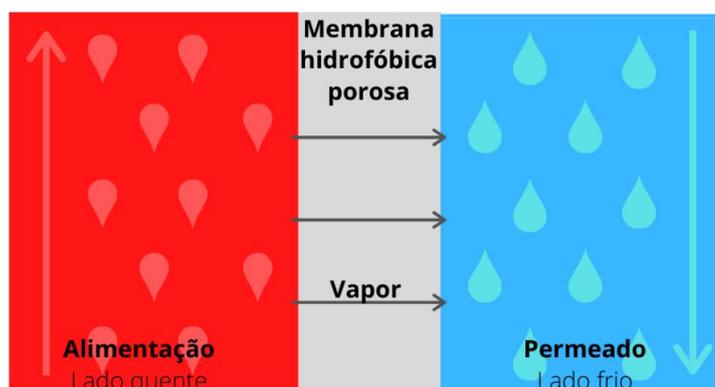
A Destilação por Membrana (DM) vem sendo estudada como um processo de recuperação de água e como uma alternativa barata e com menor custo energético quando comparado à destilação e osmose reversa. A terminologia destilação por membrana é aplicada à processos com membranas que obedecem a determinadas características, como: uso de membrana porosa e hidrofóbica, não deve ocorrer condensação capilar dentro dos poros da membrana; um lado da membrana deve estar em contato direto com o líquido e a força motriz da operação para cada componente é um gradiente de pressão parcial da fase vapor (LAWSON; LLOYD, 1997).

A DM é uma técnica de separação térmica que utiliza uma membrana hidrofóbica microporosa. A hidrofobicidade da membrana faz com que a mesma atue como uma barreira física que retém a solução líquida de alimentação enquanto permite a permeação de vapores, criando uma interface líquido-vapor na entrada de cada poro da membrana. O transporte de

massa é iniciado pela evaporação do líquido de alimentação no limite da fase líquido-vapor nos poros e o gradiente de pressão de vapor induz à difusão das moléculas de vapor através da membrana. A condensação do vapor ocorre posteriormente no lado do permeado (EYKENS *et al.*, 2016).

Na DM, a disposição das correntes de alimentação e permeado pode ser de duas formas: em contracorrente ou em concorrente. Em contracorrente, a alimentação e a solução fria ou o gás de arraste entram tangencialmente no módulo de destilação em lados opostos. Já na configuração concorrente, os dois fluxos entram no módulo pelo mesmo lado. Na Figura 3 está apresentada uma representação simplificada do processo DM em contracorrente.

Figura 3 - Representação esquemática do processo de destilação por membranas.



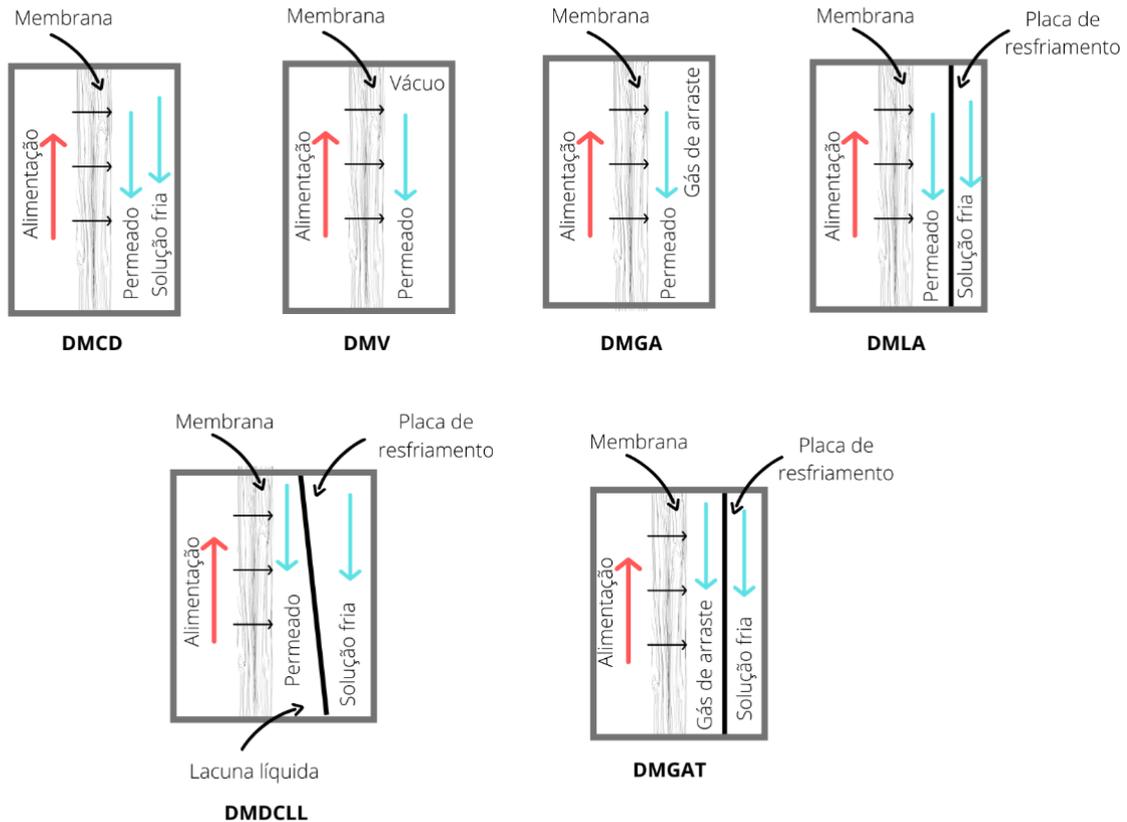
Fonte: Autor (2021).

A diferença de pressão parcial através da membrana pode ser criada por diferença de temperatura entre os dois lados da membrana. Um lado permanece em contato com a solução quente de alimentação e o outro entra em contato direta ou indiretamente com uma solução fria, dependendo da configuração do processo. As principais configurações convencionais são: contato direto, a vácuo, com gás de arraste e com lacuna de ar (LEE *et al.*, 2020).

2.2.1 Configurações

O processo DM possui quatro configurações principais que variam a forma de criar a diferença de pressão de vapor e a coleta do fluxo permeado. São estas: por Contato Direto (DMCD), por Vácuo (DMV), com Gás de Arraste (DMGA) e com Lacuna de Ar (DMLA). Na Figura 4 estão representadas as quatro configurações principais da DM com suas variações.

Figura 4 – Configurações convencionais do processo de destilação por membranas e suas variações.



Fonte: Autor (2021).

Na configuração DMCD, a solução de alimentação quente está em contato direto com superfície da membrana e o vapor se move através da membrana pela diferença de pressão para o lado do permeado e condensa no módulo da membrana. Esta é a configuração mais simples da DM. Uma variação da DMCD possui uma lacuna líquida, onde um líquido frio estagnado, geralmente água destilada, é mantido em contato direto com o permeado. Essa configuração é chamada de DM por Contato Direto com Lacuna Líquida (DMCDLL).

Quando se utiliza DMV, vácuo é aplicado no lado do permeado no módulo da membrana. O vácuo deve ser menor que a pressão de saturação das moléculas voláteis da alimentação para que haja força motriz. Um gás inerte ou um gás de varredura frio é usado na configuração DMGA. O gás passa pelo canal do permeado e coleta as moléculas de vapor da superfície da membrana, os vapores são então, na maioria dos casos, condensados fora do módulo da membrana por um condensador externo. Na DMLA, a única solução em contato com a superfície da membrana é a solução de alimentação. Ar estagnado é introduzido entre a

membrana e a superfície de condensação e o vapor atravessa o ar para condensar sobre a superfície fria da célula de membrana. Recentemente foi proposta uma variante da DMGA, que segue o mesmo princípio, porém uma placa de resfriamento é colocada na parte do permeado para diminuir a temperatura do gás de arraste, chamada de DMGA Termostática (DMGAT) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; KHAYET; MATSUURA, 2011; WANG; CHUNG, 2015).

Na DMCD, como a membrana é a única barreira para separar a alimentação quente e a solução de permeado fria, esta é a configuração que possui a maior perda de calor por condução. Como a lacuna de ar fornece uma resistência significativa ao transporte de vapor, o fluxo da DMLA típico é menor que das configurações DMV e DMGA. Na DMGA o vapor é condensado do lado de fora do módulo da membrana por um condensador externo, o que causa um custo extra. DMV precisa ser aplicado vácuo menor do que a pressão de saturação das moléculas voláteis da alimentação e a condensação pode ser realizada fora do módulo, o que gera um maior gasto. Todas as configurações da DM possuem uma eficiência térmica baixa, é necessário no mínimo 628 kWh para produzir um metro cúbico de água limpa, enquanto na osmose reversa esse valor é bem menor, 2-3 kWh/m³. Essa alta demanda energética inviabiliza o uso desses processos industrialmente, conseqüentemente a busca por novas configurações MD com maior eficiência térmica vem aumentando ao longo dos anos (WANG; CHUNG, 2015).

A DMCD é a configuração mais adequada para aplicações em que o principal componente de fluxo é a água, por exemplo, dessalinização ou concentração de soluções aquosas. O processo já foi aplicado com sucesso para tratamentos de águas residuais têxteis contaminadas com corantes, águas residuais farmacêuticas, esgotos municipais, águas residuais contendo componentes oleosos, águas salinas e águas residuais contaminadas com metais pesados (COUTO *et al.*, 2019; KALLA, 2021; SILVA *et al.*, 2020; SPARENBERG *et al.*, 2021; TWIBI *et al.*, 2021; KUMAR *et al.*, 2020).

Os estudos iniciais voltados para a aplicação têxtil mostraram a potencialidade de se usar DM para tratamentos de efluentes têxteis e para o reúso da água tratada. Calabrò, Drioli e Matera (1991) utilizaram membranas de fibra oca de polipropileno e soluções sintéticas de corantes têxteis para avaliar o processo. Uma busca rápida pela literatura revela que desde este estudo, outros trabalhos foram publicados sobre a DM aplicada a efluentes têxteis. Alguns são sobre DMV aplicada à águas residuais têxteis (BANAT; AL-ASHEH; QTAISHAT, 2005; CRISCUOLI *et al.*, 2008). Em menor quantidade tem-se pesquisas com DMLA (LEAPER *et*

al., 2019) e a maioria dos trabalhos são sobre DMCD (AN *et al.*, 2016; DOW *et al.*, 2017; LAQBAQBI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2015; MOKHTAR *et al.*, 2014, 2015, 2016; RAMLOW *et al.*, 2019a; SILVA *et al.*, 2020).

Os principais fatores que determinam o desempenho de uma operação DMCD são seu *design*, configuração e condições operacionais. Capacidade e produtividade são afetadas pelo caminho do fluxo de alimentação e permeado (contracorrente ou concorrente), meios de troca de calor mecânica e térmica, propriedades de alimentação e permeado e configuração do sistema. Os parâmetros de operação e *design* mais importantes na influência do processo DMCD são a temperatura de alimentação e a espessura da membrana (ASHOOR *et al.*, 2016).

Quando a DM é aplicada a corantes têxteis, um outro importante parâmetro é a rejeição de cor. A eficiência de remoção de cor por tipo de corante pode corresponder à eficiência de fluxo de produto. Uma explicação para esse fenômeno está nas características de cada classe de corante e no seu efeito de adsorção na superfície da membrana (AN *et al.*, 2016). Os elevados valores de rejeição de cor podem ser justificados pela alta hidrofobicidade da membrana, o que diminui o contato das gotas de solução com a superfície da membrana.

O efeito da temperatura é muito importante em uma operação DMCD. Vários estudos ao longo dos anos mostraram que há um aumento do fluxo de vapor quando há um aumento da temperatura de alimentação. O aumento da temperatura de alimentação aumenta a pressão de vapor na interface da membrana, o que acresce a força motriz do processo, aumentando o fluxo de permeado. O aumento na vazão de alimentação também aumenta a temperatura de alimentação na interface membrana-alimentação por meio da mistura aprimorada do fluxo de alimentação e da redução da polarização da temperatura no canal de alimentação (PERFILOV; ALI; FILA, 2018).

A espessura é outro importante parâmetro para a operação DMCD. Um aumento da espessura da membrana oferece maior resistência à transferência de massa através da membrana. Isso ocorre porque há uma diminuição do gradiente parcial de pressão de vapor de água, o que afeta diretamente na quantidade de permeado produzida (ASHOOR *et al.*, 2016; PERFILOV; ALI; FILA, 2018).

Apesar das inúmeras vantagens de utilização, a DM possui algumas limitações, como baixa eficiência térmica e baixo fluxo de permeado quando comparado à outras técnicas. Essas desvantagens dificultam seu uso em escala industrial, e por esse motivo novas configurações mais eficientes vêm sendo buscadas.

Os processos utilizando múltiplos estágios, onde são utilizados mais de um módulo de membrana ao mesmo tempo, vêm sendo pesquisados e aparecem como uma solução com maior eficiência térmica, recuperação de calor e maior fluxo de permeado quando comparados a processos com um único módulo. No presente trabalho a configuração estudada multiestágio é a DMCD, por possuir uma execução e operação simplificada entre as quatro configurações DM básicas.

2.2.2 Multiestágio

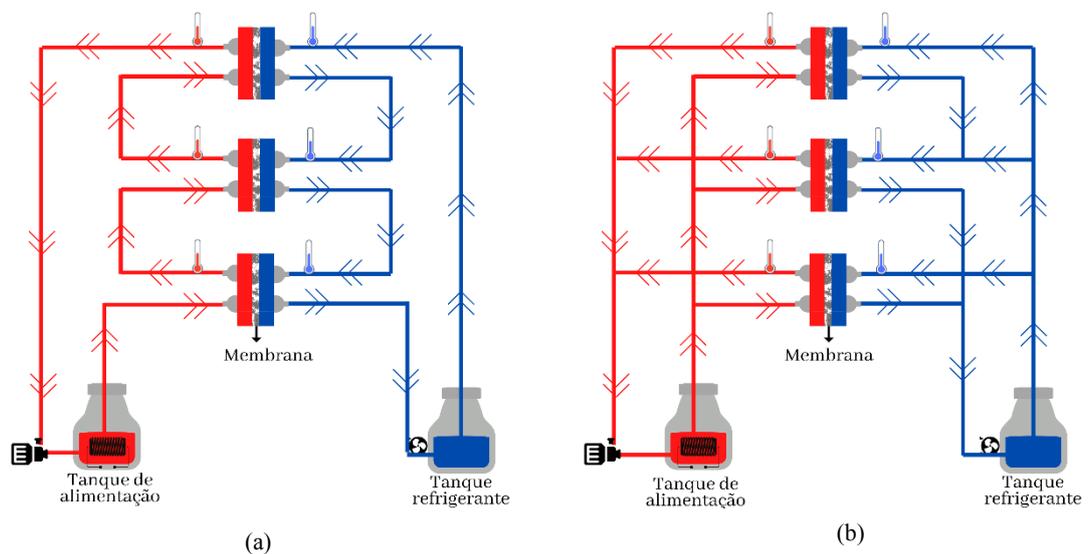
A configuração multiestágio pode ser aplicada para DMCD, DMV e DMGA e vem sendo estudada como uma alternativa para aumentar a eficiência do processo, diminuir o consumo energético e oferecer maior aplicabilidade quando apenas um estágio não é suficiente. O modelo de multiestágio tem simplicidade de construção, de operação e um desempenho consistente.

Ao aplicar o processo de DM Multiestágio (DM-MS), há um aumento no fluxo de permeado devido aos efeitos de entrada térmica que melhoram o coeficiente de transferência de calor próximo à região de entrada de fluxo de cada estágio conforme a camada limite térmica começa a se desenvolver perto da região de entrada (LEE *et al.*, 2016). A solução de alimentação deve conter calor suficiente para induzir a evaporação dos compostos voláteis, o vapor passa pelos poros da membrana e é condensado no lado do permeado por um líquido de recirculação que é mais frio que a alimentação. Cada módulo produz duas fontes, o permeado e o retido, um ou ambos podem ser devolvidos à rede para serem direcionados para o módulo subsequente. A alimentação pode ser dividida em várias frações e destinada a cada módulo do processo ou pode ser única, sendo alimentada apenas na primeira unidade (GONZÁLEZ-BRAVO *et al.*, 2014).

A DM-MS tem duas principais configurações: em paralelo e em série. Na configuração em paralelo, a água de alimentação é bombeada do banho de alimentação para cada um dos estágios com temperatura constante. A corrente de alimentação que sai de cada estágio (retido) retorna para reaquecimento e recirculação, da mesma forma o permeado é bombeado para cada estágio na mesma temperatura e depois retorna para ser refrigerado. Na configuração em série, as correntes de alimentação e de permeado entram no primeiro estágio e depois vão para o segundo estágio e assim sucessivamente. Esse arranjo usa o primeiro estágio como referência

para os outros e facilita a comparação do estágio único com o modelo de multiestágio. Quando em série em contracorrente, a alimentação entra no primeiro estágio e o permeado entra no último e, em concorrente as duas soluções entram juntas no primeiro estágio (KHALIFA; ALAWAD, 2018). A configuração em série apresenta montagem mais simples, porém em paralelo apresenta maior eficiência na geração de fluxo de permeado. Na Figura 5 estão representados, de forma esquemática, as configurações em série e em paralelo contracorrente, respectivamente.

Figura 5 - Configuração em (a) série e em (b) paralelo do processo de destilação por membrana multiestágio.



Fonte: Autor (2020).

A definição da melhor configuração multiestágio depende do fluxo, da volatilidade, da composição do permeado e das questões energéticas. A DMCD, que utiliza menos equipamento e tem uma operação mais simples, e a DMLA, que é mais flexível, são mais adequados para aplicações em que água é o fluxo de permeação, enquanto as configurações DMGA e DMV são usadas para remover orgânicos voláteis e gases dissolvidos em soluções aquosas (KISS; READI, 2018).

O conceito multiestágio pode melhorar a taxa de recuperação de calor e a produção de permeado em condições operacionais adequadas. No entanto, pode haver gasto maior de energia elétrica para compensar a queda de pressão criada ao longo dos canais entre os módulos (LEE; ALSAADI; GHAF FOUR, 2019).

2.2.3 Membranas

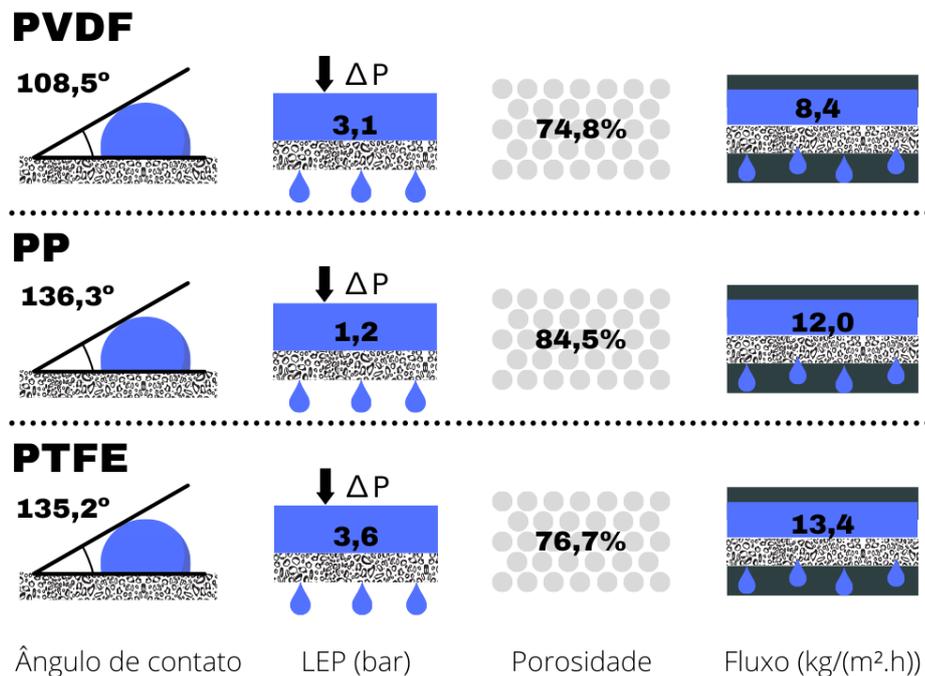
A membrana funciona como uma barreira física na DM e para isso deve obedecer à algumas especificações, como ser microporosa e hidrofóbica. As membranas podem ser poliméricas ou cerâmicas, tubulares, de fibra oca ou planas, sendo a última a mais utilizada com a configuração de DMCD.

As membranas cerâmicas representam cerca de 20% em trabalhos publicados sobre DM e quase 60% são fabricadas em laboratório e não em escala comercial. As membranas cerâmicas são fabricadas com óxidos, mais comumente alumina e titânia, embora alguns trabalhos recentes estudam o uso de novos materiais para a fabricação das mesmas. As membranas cerâmicas são naturalmente hidrofílicas, o que faz necessário uma modificação da sua superfície para torná-la hidrofóbica. Este fator, associado ao fato do custo elevado dessas membranas, se torna um inibidor do seu uso em escala industrial, apesar de apresentarem vantagens sobre as poliméricas, como maior permeabilidade, maior resistência química e física e fácil regeneração com métodos de recuperação (RAMLOW *et al.*, 2019a).

As membranas poliméricas mais comumente comercializadas para destilação por membranas são feitas de politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP) e polifluoreto de vinilideno (PVDF) (LAWSON; LLOYD, 1997). A dimensão dos poros das membranas para aplicação MD varia de 10^{-1} a $1 \mu\text{m}$, sendo o limite inferior relacionado a um fluxo de vapor aceitável e o limite superior ao umedecimento da membrana (MANNELLA; CARRUBBA; BRUCATO, 2010). A membrana é a chave para a destilação por membranas e afeta diretamente a eficiência do processo (KANG; CAO, 2014).

Na Figura 6 estão apresentadas algumas características dos três materiais poliméricos citados utilizando água. Os valores de porosidade das três membranas e fluxo de PP e PTFE foram retirados dos trabalhos de Ramlow *et al.* (2019a) e Ramlow *et al.* (2019b). Todos os valores de LEP, de ângulo de contato medido com água destilada e o fluxo de PVDF são dados determinados pelo grupo DM que não foram publicados. A área útil (área disponível da membrana para permeação do vapor) para os experimentos utilizando as três membranas é de $0,0041 \text{ m}^2$. As membranas de PP e PTFE são da Sterlitech Corporation e a de PVDF é da Meck Millipore.

Figura 6 - Propriedades das membranas de PVDF, PP e PTFE.



Fonte: Autor (2021).

Como pode ser observado pela Figura 6, a membrana de PTFE apresenta maior porosidade, maior hidrofobicidade e maior fluxo de produto que as membranas de PVDF. De fato, An *et al.* (2016) obtiveram maior fluxo com PTFE tanto para água pura quanto para soluções com corantes têxteis. Neste mesmo trabalho, foi observado que a membrana de PTFE apresentou menos *fouling*, nenhuma modificação da sua superfície pelos corantes e não sofreu molhabilidade e conseqüentemente teve maior rejeição de corante que a de PVDF. Porém, o uso do PTFE em larga escala industrial é limitado devido às suas desvantagens, como alto custo de fabricação e impactos ambientais (GRYTA, 2016).

A membrana de PP possui algumas características melhores que a membrana de PVDF, como menor energia de superfície, o que conseqüentemente aumenta a hidrofobicidade desse material. Porém, a hidrofobicidade do PVDF pode ser melhorada ao aumentar a rugosidade do material. Comparando a energia livre de superfície e a rugosidade da superfície, a segunda característica é mais relevante, pois duas superfícies com hidrofobicidades diferentes ao terem a rugosidade aumentada podem se tornar super hidrofóbicas (TIJING *et al.*, 2014). A membrana de PP possui também maior porosidade que PVDF. Membranas mais porosas apresentam maior área de superfície de evaporação ou mais canais de poros para difusão, o que pode aumentar o fluxo de permeado, porém alta porosidade pode resultar em diminuição da

integridade física (TIJING *et al.*, 2014). Além disso, membranas que apresentam porosidade maior que 80% geralmente são acompanhadas de maiores tamanhos de poro, o que pode aumentar o risco de molhabilidade do material e resultar em uma membrana parcialmente molhada depois de algumas semanas de uso (GRYTA, 2005; REZAEI *et al.*, 2018).

O PVDF vem recebendo muita atenção como um material de membranas e vem sendo comumente utilizado na DM, principalmente na dessalinização (MOKHTAR; LAU; ISMAIL, 2014). A preferência por este material ocorre devido às excelentes características que suas membranas apresentam, como alta hidrofobicidade, alta resistência mecânica, excelente resistência química e estabilidade térmica e na sua facilidade em produzir membranas. Também, devido a sua fácil dissolução em diversos solventes em temperatura ambiente, membranas deste polímero são fáceis de confeccionar (BOTTINO; CAPANNELLI; COMITE, 2005).

O PVDF é um polímero cristalino fácil de ser trabalhado para produzir membranas planas, de fibra oca ou tubulares, e devido a isso, se mostra como uma boa opção para membranas aplicadas na destilação por membranas e no tratamento de efluentes. Tais membranas podem ser preparadas por duas principais técnicas: separação de fase induzida por não solvente (NIPS) e separação de fase termicamente induzida (TIPS). Outros processos também podem ser usados na fabricação de membranas de PVDF, sendo inversão de fase induzido por vapor (VIPS), *solution casting* e eletrofiação (KANG; CAO, 2014). A porosidade das membranas pode ser facilmente controlada durante os processos de fabricação através da adição de solventes corretos ou da substituição da água por solventes durante o banho de coagulação (BOTTINO; CAPANNELLI; COMITE, 2005). Outra vantagem do PVDF é o custo de produção e venda mais baixo que PP e PTFE.

Um dos problemas apresentados pela membrana de PVDF é o *fouling*, que causa uma instabilidade no processo e diminui o valor de fluxo final de produto (CHEN *et al.*, 2021), isso acontece porque a membrana de PVDF possui tamanho maior de poro, o que leva à passagem de corantes através de poros levemente umedecidos (AN *et al.*, 2016). Mas devido à característica do PVDF em ser um material que possui compatibilidade termodinâmica com outros polímeros, sendo possível uma extensa gama de composições, torna-se mais fácil a modificação da superfície e a fabricação de membranas com características específicas, inclusive com maior resistência ao *fouling* e maior hidrofobicidade (LIU *et al.*, 2011; REZAEI *et al.*, 2018).

Apenas um trabalho foi publicado envolvendo a membrana de PVDF pelo grupo de pesquisa (RAMLOW *et al.*, 2019c) onde foi estudado o desempenho da mesma em uma operação DMCD utilizando duas classes de corante (preto reativo e preto disperso). As vantagens apresentadas pela membrana de PVDF alinhada à escassez de estudos sobre esse material em diferentes configurações DM e com outras classes de corantes foram os principais pontos para a seleção desse material para o presente trabalho.

2.2.3.1 Caracterização de membranas

As características das membranas são importantes variáveis, pois são indicadores de desempenho do processo. O fluxo de permeação é diretamente relacionado à porosidade e inversamente relacionado à tortuosidade dos poros e à espessura da membrana (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.2.3.1.1 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade é uma característica dos materiais que está relacionada à não afinidade com a água. No caso da DM é a hidrofobicidade das membranas que impede que o líquido da solução de alimentação atravesse os poros e chegue ao lado do permeado. Na DM, a hidrofobicidade é uma propriedade muito importante, pois para que a técnica seja eficiente, deseja-se que passe através da membrana microporosa apenas moléculas de vapor e não de líquido.

A forma de medir a hidrofobicidade de uma membrana é por meio do Ângulo de Contato (AC). Na Figura 7 está ilustrado o processo de medição do ângulo de contato.

Figura 7 – Representação do ângulo de contato de superfícies.



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

Nesta técnica, o AC formado pelo gotejamento de um líquido sobre superfície da membrana é medido por um goniômetro. O AC é determinado como o ângulo entre a superfície

da membrana molhada e uma linha tangente à face curva da gota no ponto de contato trifásico. O aumento do AC está diretamente associado à hidrofobicidade da membrana. Este método utilizado para medição é considerado simples e efetivo (REZAEI *et al.*, 2018). A superfície é considerada hidrofílica se o AC permanecer entre 0 e 90° e a superfície é considerada hidrofóbica se o AC medido for maior que 90° (BĂLȚATU *et al.*, 2018).

2.2.3.1.2 Espessura

A espessura da membrana é uma importante característica da operação DM e existe uma relação inversamente proporcional entre a espessura e o fluxo de permeado. Diversos estudos mostram que o permeado aumenta com a diminuição da espessura da membrana (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). Embora a transferência de massa aumente com a diminuição da espessura da membrana, há uma maior perda de calor, reduzindo a força motriz.

Da mesma forma, a eficiência térmica da operação aumenta com o aumento da espessura da membrana. É importante que se encontre uma espessura ótima, que balanceie a transferência de massa e a força motriz (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015; EYKENS *et al.*, 2016). Para a DMCD a espessura ótima varia entre 41 e 146 μm , dependendo da concentração de solutos na alimentação (EYKENS *et al.*, 2016).

A espessura não é uma característica que geralmente influencia a hidrofobicidade da membrana, mas claramente influencia a pressão de entrada de líquido (LEP – *liquid entry pressure*). Membranas mais espessas tendem a ter um maior valor de LEP (GUILLENBURRIEZA *et al.*, 2015).

2.2.3.1.3 Porosidade

A porosidade geralmente é considerada o parâmetro relacionado à membrana mais importante na DM, sendo que o fluxo produzido aumenta com o aumento da porosidade da mesma (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017).

A maioria das membranas comerciais possuem porosidade de 30 a 85%. Este valor deve ser o mais alto possível, mantendo a resistência mecânica alta o suficiente para o processo. Uma porosidade maior resulta em menos perda de calor devido à condução através da membrana e conseqüentemente maior força motriz, maior fluxo e maior eficiência energética. (EYKENS *et al.*, 2016; GRYTA, 2016).

2.2.4 Desempenho do processo de destilação por membranas

2.2.4.1 Condições operacionais

Algumas condições operacionais melhoram ou pioram o desempenho da operação DM. Entre essas condições estão temperatura de alimentação, concentração da solução, vazão das correntes de alimentação e permeado e tipo da membrana.

A temperatura de alimentação tem grande influência na quantidade de permeado gerada. Isso ocorre porque a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura de alimentação. A temperatura do permeado também tem uma certa influência na quantidade de produto final, porém ocorre em menor intensidade porque há baixa variação na pressão de vapor em baixas temperaturas (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

O aumento da concentração da solução de alimentação tem um efeito negativo na produção de permeado. Ao aumentar a concentração, há diminuição da pressão de vapor e um aumento da temperatura de polarização, influenciando de forma negativa a operação DM (MARTÍNEZ, 2004).

Quando há aumento da velocidade das correntes de alimentação e refrigeração, há também aumento no fluxo de permeado. Valores mais elevados de vazão diminuem a temperatura e a polarização da concentração de alimentação. As configurações mais afetadas pela vazão das correntes é a DMCD e a DMDCLL (EYKENS *et al.*, 2016).

2.2.4.2 Polarização da temperatura

No processo de DM, a transferência de calor e de massa ocorre simultaneamente através da membrana hidrofóbica. A temperatura de alimentação, T_a , diminui através da camada limite de alimentação e se torna T_1 na superfície da membrana que está em contato com a alimentação, nessa temperatura a água da alimentação evapora e atravessa os poros da membrana para o lado do permeado. A temperatura na superfície da membrana voltada para o lado do permeado, T_2 , diminui pela camada limite e se torna a temperatura do permeado, T_p . T_2 é maior que T_p devido à transferência de calor através da membrana para a superfície em contato com o permeado. A força motriz da DM é a diferença de vapor entre T_1 e T_2 , que é menor que T_a e T_p . Esse fenômeno é conhecido por polarização de temperatura e pode ser definido pela Equação 1 (HUBADILLAH *et al.*, 2019).

$$\text{Polarização da temperatura} = \frac{T_1 - T_2}{T_a - T_p} \quad (1)$$

2.2.4.3 Fouling

Fouling pode ser definido como o acúmulo de depósitos indesejados na superfície da membrana ou no interior dos poros da membrana que degradam seu fluxo de permeação, sendo um dos maiores problemas dos processos de membranas. Geralmente as partículas causadoras de *fouling* são coloides que interagem uns com os outros e/ou com a superfície da membrana para formar depósitos que podem ser descritos pela teoria clássica DLVO. A teoria DLVO afirma que a interação partícula-superfície ou partícula-partícula é regida pelas interações de Van der Waals e pelas forças da dupla camada elétrica, se a partícula e a superfície possuem diferentes cargas, haverá atração entre as mesmas (TIJING *et al.*, 2015).

O *fouling* pode resultar em um declínio rápido do fluxo de permeado, sendo um dos maiores obstáculos para a aplicação das tecnologias de membranas em escala industrial. Um estudo mais profundo e um entendimento do processo, forma e mecanismo do *fouling* das membranas pode ajudar na redução desse fenômeno, aumentando o tempo de vida útil da membrana e reduzindo os custos. O *fouling* não está relacionado a apenas ao tipo da membrana, mas também aos incrustantes que estão sendo tratados (ZHANG *et al.*, 2020).

2.2.4.4 Molhabilidade

A molhabilidade de membranas é um dos principais problemas da DM. Quando o líquido do fluxo de alimentação é capaz de penetrar nos poros da membrana, esta não pode mais ser utilizada como uma membrana da DM. A não molhabilidade de líquidos em uma membrana hidrofóbica é um processo baseado na ação da capilaridade, onde a não molhabilidade do líquido de alimentação é resultado de uma alta tensão superficial que forma um menisco convexo que impede a entrada do líquido no poro da membrana. Essa pressão causada pela tensão superficial é chamada de pressão capilar e quando o equilíbrio dessa pressão é sobrecarregado, o líquido começa a penetrar nos poros da membrana. Quando isso ocorre a membrana começa a perder sua hidrofobicidade local, conduzindo à molhabilidade total da membrana (REZAEI *et al.*, 2018).

A forma de medir a molhabilidade da membrana é por meio da pressão de entrada de líquido, do inglês *Liquid Entry Pressure* (LEP). A LEP pode ser definida como o valor mínimo da pressão hidrostática que deve ser aplicado à solução antes do líquido penetrar no maior poro da membrana. Pode ser definida teoricamente por uma equação baseada em Laplace-Young que relaciona a tensão superficial do líquido (γ_L), o ângulo de contato medido no lado do líquido de alimentação (θ), o raio do maior poro da membrana (r_{max}) e uma constante geométrica para poros não cilíndricos (B, B=1 para poros cilíndricos) (RÁCZ *et al.*, 2014). A equação assume a seguinte forma:

$$LEP = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} \quad (2)$$

A LEP pode também ser determinada de forma experimental. Pressão é aplicada de forma gradual no lado da alimentação da membrana. Neste caso, a LEP é o valor de pressão na qual a primeira gota da solução de alimentação atravessa a membrana e aparece no lado do permeado (GUILLEN-BURRIEZA *et al.*, 2015).

A temperatura de operação e a composição da solução de alimentação do processo são fatores que podem alterar a tensão superficial da membrana e conseqüentemente o valor da LEP.

2.2.4.5 Fatores energéticos

Os principais parâmetros que podem avaliar a eficiência energética de um processo DM são Eficiência Térmica (ET), Consumo Específico de Energia (do inglês, *specific energy consumption*, SEC) e *Gained Output Ratio* (GOR).

Na configuração DMCD, as perdas de calor são consideráveis e levam a um processo de baixa eficiência térmica em relação às outras configurações DM. Isso se deve às formas de transferência de calor através da membrana, que são pelo calor latente de vaporização realizado pelo fluxo de permeado e por transferência de calor por condução através da matriz da membrana (ELMARGHANY *et al.*, 2019).

A ET pode ser definida como a razão entre o calor latente de vaporização e o calor total. Essa variável pode ser melhorada com o aumento da temperatura de alimentação, da taxa de fluxo de alimentação e com a espessura da membrana. A concentração de soluto na alimentação diminui a eficiência térmica (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

Uma vez que a DM é um processo que utiliza a energia térmica, pode ser calculado o SEC. O SEC é uma medida da energia térmica consumida pelo sistema DM para produzir um metro cúbico de água limpa (ALAWAD; KHALIFA, 2021).

O GOR pode ser definido como a razão da energia térmica necessária para produzir água limpa e da energia que entra no sistema DM. Baixos valores de GOR indicam que o sistema DM tem baixa recuperação de calor, o que está associado a uma baixa eficiência do sistema DM. Os valores de GOR apresentados na literatura variam muito, sendo que vão de 0,3 até 12 (ELMARGHANY *et al.*, 2019).

Os parâmetros energéticos são utilizados para fazer uma análise da eficiência do processo e entender quais variáveis mais influenciam nesses parâmetros e quais podem ser melhoradas. A análise energética também é usada para comparar duas configurações DM e chegar à conclusão de qual é energeticamente melhor (ALAWAD; KHALIFA; ANTAR, 2021; GHAF FOUR *et al.*, 2019; GONZÁLEZ-BRAVO *et al.*, 2014; KHALIFA; ALAWAD; ANTAR, 2017; LEE, J.-G. *et al.*, 2015; ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

2.3 APLICAÇÕES DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

A DM é mais comumente aplicada em escala laboratorial e é apropriada para indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias, farmacêutica e de biotecnologia. A maioria das aplicações é para dessalinização, na produção de água altamente pura, uma vez que quase 100% de rejeição de eletrólitos não voláteis e não eletrólitos presentes na solução é alcançada.

Estudos em escala laboratorial vêm sendo aplicados com sucesso para tratamento de águas residuais, seja na recuperação de compostos valiosos ou para tornar o efluente adequado para despejo na natureza. DM vêm sendo testada para efluentes farmacêuticos, emissões oleosas, efluentes de moinhos de óleo, efluentes com soluções radioativas e para efluentes têxteis contendo corantes, metais pesados, amônia, líquido refrigerante e algumas classes de ácidos (KHAYET; MATSUURA, 2011).

Uma das grandes vantagens da DM é a alta rejeição de sal na dessalinização, chegando a quase 100% (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; LEE *et al.*, 2016) e à alta rejeição de cor (chegando a valores acima de 90%) quando aplicada à efluentes têxteis (RAMLOW *et al.*, 2019a; SILVA *et al.*, 2020). Como já citado, a rejeição de cor é um parâmetro tão importante quanto o fluxo para determinar a eficiência do processo DM.

Desde sua patente em 1963 por Bodell, a DM vem atraindo muita atenção e uma busca rápida pela literatura demonstra que existem diversos artigos publicados sobre o tema. Muitos artigos são revisões sobre a técnica, suas configurações e membranas utilizadas (ABU-ZEID *et al.*, 2015; EYKENS *et al.*, 2016; TIJING *et al.*, 2015). Outras publicações são focadas nos problemas de desempenho do processo, como *fouling* e molhabilidade (KIM; HYE-WON *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2020; REZAEI *et al.*, 2018a). Mas, grande parte dos artigos é sobre aplicabilidade da DM. As principais aplicações estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Aplicações da DM apresentadas na literatura.

Assunto	Referência
Dessalinização	Deshmukh; Elimelech (2017); Guan <i>et al.</i> , (2015); Kharraz; Bilad; Arafat (2015); Moore <i>et al.</i> (2018), Twibi <i>et al.</i> (2021).
Efluentes industriais	Damtie <i>et al.</i> (2018); Naidu <i>et al.</i> (2017).
Efluentes radioativos	Jia; Yin; Wang (2018); Liu, Haiyang; Wang (2013); Wen; Li; Zhao (2016).
Efluentes domésticos	Kim <i>et al.</i> (2015); Kumar <i>et al.</i> (2020).
Efluentes farmacêuticos	Couto <i>et al.</i> (2019); Guo <i>et al.</i> (2020); Woldemariam <i>et al.</i> (2016); Woldemariam; Kullab; Martin (2017).
Efluentes oleosos	Kalla (2021).
Efluentes têxteis	An <i>et al.</i> (2016); Laqbaqbi <i>et al.</i> (2019); Leaper <i>et al.</i> (2019); Mokhtar <i>et al.</i> (2016); Ramlow, <i>et al.</i> (2019); Silva <i>et al.</i> (2020).

Fonte: Autor (2021).

2.3.1 DM aplicado a águas residuais têxteis

O grupo de pesquisa em que este trabalho está inserido vem estudando a destilação por membranas aplicada ao reúso de águas residuais têxteis. Ramlow, Machado e Marangoni (2017) realizaram a revisão sobre estudos utilizando DMDC aplicada especificamente para tratamento de efluentes têxteis, mostrando que ainda existem lacunas no tema.

Ramlow (2018) estudou a viabilidade de tratamento de soluções sintéticas de duas classes de corantes têxteis, disperso e reativo, por DMCD utilizando duas membranas comerciais, poli(tetrafluoretileno) (PTFE) e polipropileno (PP). Os resultados mostraram que a eficiência do processo DMCD não depende unicamente das características da membrana, mas

também das características da alimentação e da solução de corantes. A membrana de PP apresentou maior fluxo de permeado devido a sua maior porosidade, porém a membrana de PTFE também apresentou um alto fluxo de permeado, devido às características semelhantes de morfologia e hidrofobicidade dos dois materiais.

Ramlow *et al.* (2019a) estudaram a influência das classes de corantes no fluxo de permeado e na rejeição de cor em efluentes têxteis comparando duas configurações da DM: DMCD e DMV. Foram empregados corantes, reativo e disperso, e os autores concluíram que o desempenho das diferentes classes depende da configuração DM aplicada. Com soluções contendo o corante reativo, os autores obtiveram maior fluxo de permeado na DMCD e nas soluções contendo o corante disperso, o melhor resultado foi obtido com DMV.

Silva (2019) estudou as condições ótimas em um processo DMCD utilizando membrana de PTFE para maximizar o fluxo de permeado e a rejeição de cor ao se tratar soluções de corantes preto reativo e preto disperso. A partir de um planejamento experimental variou, vazão de alimentação, de permeado e temperatura de alimentação. Os resultados mostraram que as variáveis estudadas influenciavam apenas no fluxo de produto. A rejeição de cor não é afetada pelas variáveis operacionais, apenas pelas características da membrana e das soluções.

Tolentino Filho (2019) estudou a influência da composição multicomponente contendo corantes e produtos químicos utilizados em banhos de tingimento em indústrias têxteis no processo DMCD usando membranas de PTFE. O autor variou a concentração de corantes preto reativo e disperso em soluções e os combinou com sulfato de sódio, carbonato de sódio barrilha, detergente e dispersante. Concluiu com os testes realizados que à medida que a concentração de corantes aumenta, o fluxo de produto diminui e que as características físico-químicas dos corantes influenciam no processo e na deposição de solutos na superfície da membrana. Os sais, por sua vez, tiveram pouca influência no processo, enquanto o ácido e os detergentes atravessaram e molharam os poros da membrana. Assim foi possível entender o comportamento de cada componente no processo DMCD.

Silva *et al.* (2020) testou em escala laboratorial a influência do tempo de operação de DMCD para tratamento de dois efluentes sintéticos têxteis contendo classes diferentes de corantes, preto disperso e preto reativo usando uma membrana de PTFE. Os testes tiveram duração máxima de 24 h e foi observado que o regime permanente é alcançado de forma semelhante com as soluções contendo os diferentes corantes, com mais decréscimo de fluxo para o corante reativo.

Madalosso (2021) modificou a superfície de membranas comerciais de PP e PA pela técnica de *electrospraying* com diferentes soluções contendo blendas poliméricas. Após modificar e caracterizar as novas membranas, a autora testou as mesmas na DMCD usando soluções de corantes preto reativo, disperso, ácido e direto e com surfactante. As membranas de PP e PA modificadas apresentaram maior rejeição de cor do que as membranas puras para as quatro classes de corantes e a membrana de PA modificada se mostrou eficaz com uma característica de anti-incrustante. A modificação das duas membranas apresentou melhora nas membranas comerciais para aplicação da DM.

Madalosso *et al.* (2021) investigaram de forma simulada a influência de variáveis operacionais em um processo DMCD usando soluções sintéticas de corantes têxteis preto reativo e preto disperso. O erro no valor de fluxo entre o modelo teórico e o experimental foi pequeno, o que mostra uma precisão da modelagem. Os autores observaram que o aumento de todas as variáveis aumentou, de forma geral, o fluxo de permeado, sendo que o valor mais relevante foi observado com a modificação da temperatura.

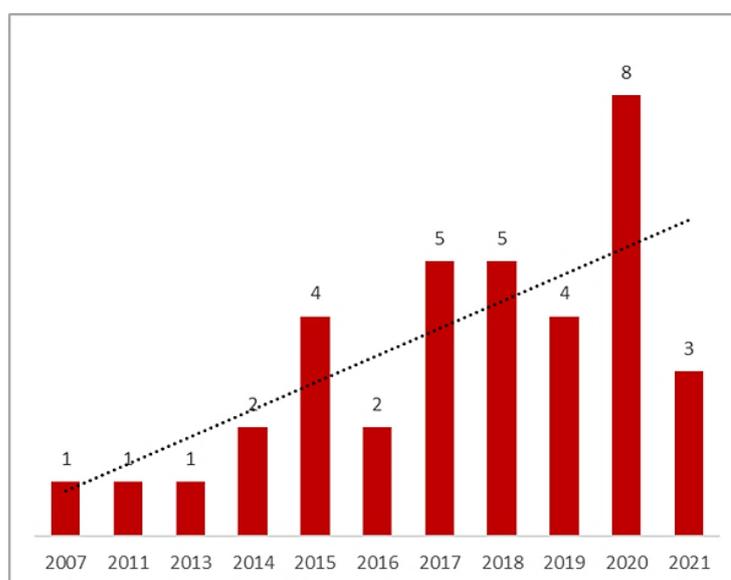
Observa-se que a destilação por membranas é uma técnica viável para tratamento de efluentes têxteis em escala industrial, visto que nos trabalhos já realizados os autores tiveram resultados promissores. Mas ainda há a necessidade de mais estudos porque é um tema pouco explorado, com aspectos ainda não estudados, como o emprego de DM-MS com efluentes têxteis.

2.3.2 Estado da arte de DM-MS

Atualmente existem pouco mais de 30 artigos publicados na literatura sobre DM-MS. Tais artigos foram publicados desde 2007 e estudam três dos quatro tipos de configurações clássicas da DM aplicadas na DM-MS. A maior parte desses artigos são aplicados na DMV, seguido da aplicação na DMLA e a menor quantidade de artigos é sobre DMCD, sendo esses últimos abordados separadamente. Vale ressaltar que os trabalhos publicados na literatura são, em sua maioria, para tratamento de água salmoura natural ou artificial. A busca dos trabalhos foi feita em três plataformas: *Science direct*, Periódicos Capes e *Scopus*. Foram utilizadas diferentes palavras-chave de forma a abranger todo as nomenclaturas utilizadas para a DMCD-MS. Os termos são: *multistage membrane distillation*, *multi effect membrane distillation*, *multistage direct contact membrane distillation*, *multistage vacuum membrane distillation*, *multistage air gap membrane distillation*, *multistage sweeping gas membrane distillation*,

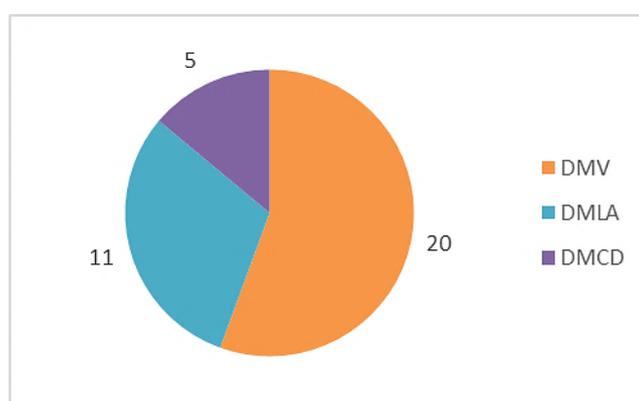
cascade membrane distillation. Após a pesquisa pelos termos ser finalizada, os trabalhos foram tratados de forma a retirar os trabalhos repetidos e que não eram do tema e de modo a classificá-los por ano e configuração. Nas Figuras 8 e 9 são mostrados, respectivamente, a evolução temporal dos trabalhos publicados com destilação multiestágio, e a classificação destas publicações de acordo com a configuração de processo utilizada.

Figura 8 – Evolução temporal dos trabalhos de DM-MS publicados na literatura.



Fonte: Autor (2021).

Figura 9 – Distribuição por tipo de unidade empregada dos trabalhos de DM-MS publicados desde 2007.



Fonte: Autor (2021).

Gilron, Song e Sirkar (2007) possuem o primeiro trabalho publicado na literatura sobre DM-MS. Os autores fizeram um estudo de um sistema DMCD-MS em contracorrente para avaliar o número certo de estágios que seria capaz de aproveitar o máximo da recuperação de calor do sistema. Os autores concluíram que em um processo DM-MS o custo de energia pode ser menor que em uma operação DM.

Lu e Chen (2011) estudaram por modelamento um projeto ideal de DMLA para produção de água pura em um sistema DM-MS. Nesse método, o sistema ideal e as condições operacionais foram gerados e posteriormente foram conduzidos estudos sobre o custo de operação, capital investido e custo das variáveis estruturais do projeto.

Zhao *et al.* (2013) estudaram experimentalmente um módulo compacto de DMV-MS, sendo um dos primeiros trabalhos publicado na literatura sobre destilação multiestágio. Os autores concluíram que, assim como na DM de estágio único, os fatores determinantes de fluxo e eficiência energética são as temperaturas de alimentação e de permeado. Em 2014 outros artigos foram publicados sobre DM-MS, ambos aplicados à DMV. Lee e Kim (2014) propuseram um estudo numérico sobre DMV-MS e avaliaram quais as condições operacionais resultaram em um menor custo de operação e em uma maior produtividade de água e Naidu *et al.* (2014) estudaram um modelo DMV-MS modificado para avaliar a sua aplicabilidade para tratar água contendo NaCl e CaSO₄.

Kim, Thu e Choi (2015) e Lee *et al.* (2015) tiveram trabalhos publicados em 2015 sobre DMV-MS e nesse mesmo ano foram divulgados os primeiros trabalhos sobre DMLA-MS. Geng *et al.* (2015) aplicaram DMLA-MS para concentrar mais a salmoura advinda da osmose reversa e obter maior quantidade de purificada recuperada. Pangarkar; Deshmukh (2015) fizeram um estudo teórico e experimental de um processo DMLA-MS com quatro estágios baseado no modelo teórico com apenas um único estágio, comparando o modelo experimental e o teórico.

Nos anos de 2016 e 2017, foram publicados cinco artigos sobre DMV-MS (BOUTIKOS *et al.*, 2017; CHUNG *et al.*, 2016; MOHAMED *et al.*, 2017; XING *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017), sendo todos aplicados para dessalinização. Khalifa, Alawad e Antar (2017) compararam experimentalmente as configurações DM-MS série e paralelo para investigar qual forma de montagem possui um maior fluxo de permeado e menor gasto energético quando comparado à um único estágio.

Khalifa e Alawad (2018) divulgaram nesse ano o primeiro artigo sobre uma configuração não clássica da DM, a *water gap*, que segue o mesmo princípio da DMLA, com

a diferença de que a lacuna de ar é substituída por uma lacuna de água. Os autores comparam a *water gap* e a DMLA, de forma a investigar qual possui o maior resultado de fluxo de permeado e gasto energético. Ainda em 2018 houve outras três publicações sobre DM-MS, todas utilizando DMV, sendo duas aplicadas para dessalinização (Andrés-Mañas *et al.*, 2018; Kiefer; Spinnler; Sattelmayer, 2018) e uma terceira onde Chen *et al.* (2018) usaram a DMV-MS como um sistema de regeneração de líquido dessecante de ar condicionado, visando alta eficiência e zero transferência de dessecante.

O número de publicações no ano de 2019 sobre o assunto foi menor quando comparado aos dois anos anteriores. No trabalho sobre DMV-MS, Lee *et al.* (2019) utilizam água do mar como líquido refrigerante em uma unidade recuperadora de calor para melhorar a eficiência de um sistema DMV-MS de dessalinização em um estudo teórico. Outro trabalho publicado nesse se refere a um estudo de DMLA. Lee, Alsaadi e Ghaffour (2019) aplicaram água subterrânea naturalmente aquecida na DMLA-MS visando reduzir o consumo energético do sistema para aquecer a alimentação, fazendo com que o processo seja mais atrativo do ponto de vista econômico.

Os artigos na literatura sobre DM-MS tiveram grande aumento em 2020 quando comparado a 2019. Foram sete publicações, sendo que desse total quatro são aplicados à DMV-MS. Em 2021 ainda existem poucos artigos publicados sobre o tema, sendo um total de três, sendo todos eles sobre DMLA. Alawad e Khalifa (2021) e Alawad, Khalifa e Antar (2021) criaram um sistema compacto de DMLA-MS e estudaram as variáveis e condições energéticas desse novo sistema. Dudchenko, Bartholomew e Mauter (2021) modelaram um sistema DMLA-MS de baixo custo e determinaram a configuração ótima da DM-MS em série, assim como o tipo de lacuna de ar, as condições operacionais da alimentação e o número ideal de estágios.

No que se refere a DMCD-MS existem muitos poucos trabalhos publicados na literatura. Lee *et al.* (2016) modelou e investigou teórica e experimentalmente um módulo DMCD-MS com o fluxo contracorrente para avaliar a sua aplicabilidade na dessalinização, ao fim do estudo os autores concluíram que a produção diária de água aumentou 1,92 vezes e 2,72 vezes para dois e três estágios, respectivamente, quando comparado a um único estágio.

Lee *et al.* (2017) em seu segundo trabalho sobre DMCD-MS estudaram teoricamente o fenômeno de inversão na produção de água, observado em seu primeiro trabalho e utilizaram métodos matemáticos para avaliar o efeito da salinidade da alimentação no fenômeno e

concluíram que a metodologia numérica apresentada pode ser usada para otimizar as condições operacionais para uma maior eficiência. Em seu trabalho mais recente Lee *et al.* (2018) estudaram o desempenho mensal e por hora de um sistema dinâmico DMCD-MS movido a energia solar, o estudo foi realizado por meio de modelagem e simulação. Zhu *et al.* (2021) estudaram a DMCD-MS utilizando membranas de fibras ocas para tratar água salobra com diferentes variáveis operacionais (temperatura, vazão e composição da água salobra). Não há publicações na literatura sobre o uso de operação DM-DS aplicadas para tratamento de águas residuais têxteis.

Os trabalhos realizados e publicados sobre a DM-MS mostram que existe uma lacuna no que se refere à DM-MS aplicada às outras configurações clássicas da DM, excluindo DMV e para diferentes tipos de alimentação, visto que quase todos os trabalhos são sobre dessalinização e ao que é relacionado à água salina.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CORANTES

Para este trabalho foram utilizadas quatro classes de corante: Preto Reativo (PR) (Tiafix, RBL 20505), Preto Disperso (PD) (Trillon, KCR), Preto Direto (PDir) (Tricel, NG-LBR 22) e Preto Ácido (PA) (Trimacid, CP 194). Foram preparadas soluções de corante e água destilada, com uma concentração de corante de $30 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L}$ para serem utilizadas como solução de alimentação nos processos DMCD-MS. Este valor foi definido com base na concentração de águas residuais diluídas de banho de tingimento (RAMLOW, 2018)

3.2 MEMBRANAS

Foram utilizadas duas membranas hidrofóbicas microporosas planas, sendo uma de polifluoreto de vinilideno – PDVF (ISEQ00010 Merck Millipore) com tamanho de poro de $0,2 \mu\text{m}$, espessura de $125 \mu\text{m}$ e porosidade igual a 70% e a outra de polipropileno – PP (PP023001 Sterlitech Corporation), com tamanho de poro $0,22 \mu\text{m}$ e porosidade entre 65 e 85%.

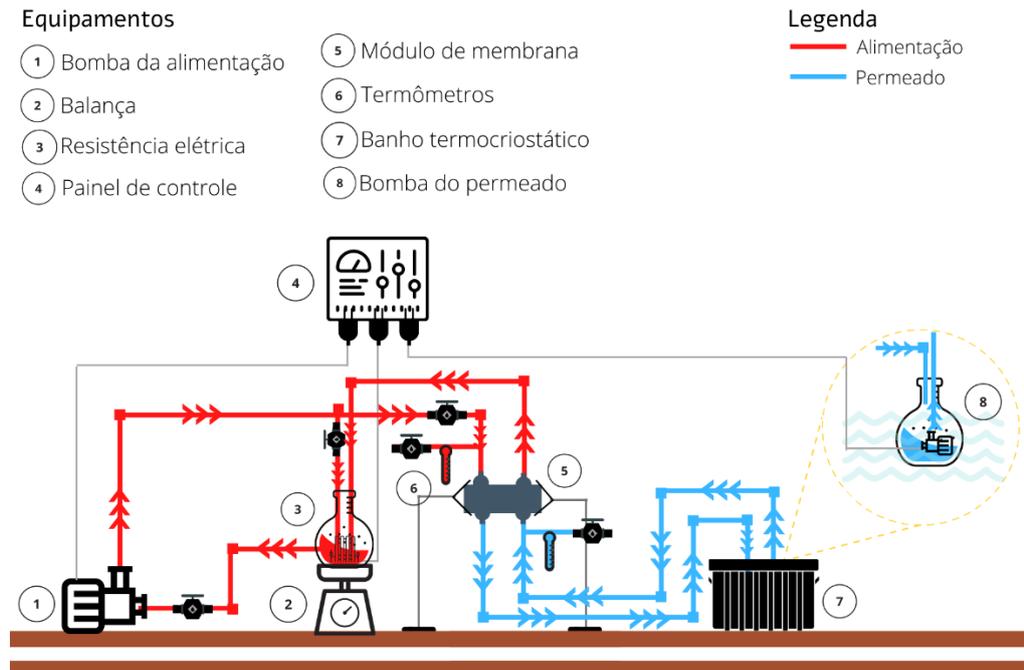
Como foram empregados dois módulos de tamanhos diferentes para compor a unidade multiestágio, a área útil de permeação da membrana é igual a $0,001385 \text{ m}^2$ para um módulo e de $0,004163 \text{ m}^2$ para o outro.

3.3 UNIDADE DM

A unidade de DM utilizada para os experimentos foi instalada no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. É composta por um tanque de alimentação, um tanque de permeado, uma bomba centrífuga, uma bomba simples submersa, uma resistência térmica, um painel digital, um banho termocriostático digital e módulos de membrana de folha plana.

Na Figura 10 apresenta-se o diagrama esquemático que representa a montagem de uma única unidade por contato direto e seus equipamentos. Para as configurações DMCD-MS, a diferença da montagem é a adição de um ou dois módulos.

Figura 10 – Representação da unidade de destilação por membranas.



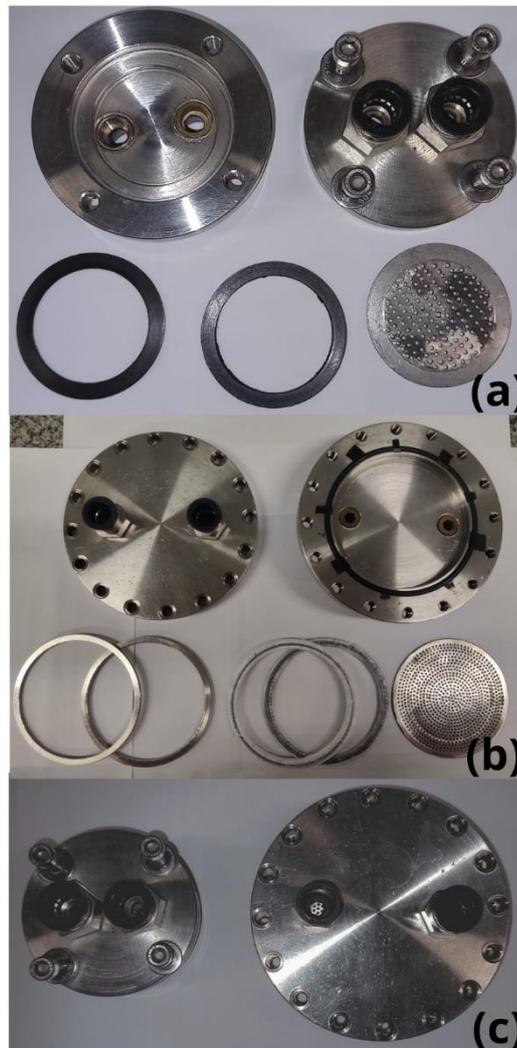
Fonte: Autor (2021).

A bomba centrífuga bombeia a solução da alimentação para a unidade, enquanto a submersa no tanque do permeado bombeia essa solução. A temperatura de alimentação é controlada com uso de uma resistência elétrica e um controlador comercial. Termômetros digitais nas entradas e saídas das duas correntes (fria e quente) indicam os valores das temperaturas. Para a operação em série são utilizados os mesmos equipamentos com a diferença que as entradas das unidades seguintes são as saídas das anteriores. No processo em paralelo, a vazão da bomba de alimentação é dividida entre o número de unidades e para o permeado é necessária uma bomba submersa para cada unidade.

Os módulos são construídos em aço inoxidável, compostos por duas bases iguais que se encaixam e possuem um suporte furado para membrana. O módulo denominado grande (G) possui diâmetro interno igual a 6 cm e dois anéis separados de aço inoxidável, um com 2 mm de espessura e outro com 3 mm. O módulo denominado pequeno (P) possui 5,2 cm de diâmetro interno e os anéis são acoplados às bases. Na Figura 11 são apresentadas fotografias dos dois

módulos utilizados. O terceiro módulo que foi empregado nos estudos multiestágio é idêntico ao módulo pequeno.

Figura 11 – Fotografias do módulo pequeno (a), módulo grande (b) e os dois módulos montados (c) utilizados na DMCD.



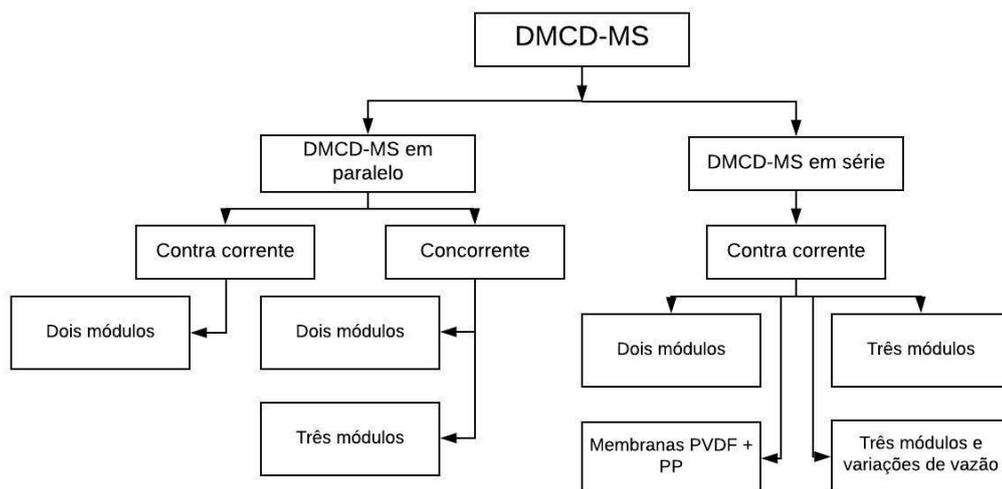
Fonte: Autor (2021).

A membrana é inserida entre as duas bases do módulo sobre o suporte. Anéis de polímero (PTFE e Nylon) são utilizados para auxiliar na vedação do módulo durante os experimentos.

3.4 EXPERIMENTOS DMCD-MS

Os experimentos DM foram realizados utilizando apenas um módulo, dois e três, sendo que foram empregados dois tamanhos diferentes de unidades. A configuração de disposição dos módulos foi utilizada de duas maneiras: em série ou em paralelo. Na configuração em paralelo, ainda foram estudadas duas formas de entrada dos fluxos de alimentação e permeado: contracorrente ou concorrente. Para cada configuração foram realizados testes com água e com as quatro soluções de corantes. Na Figura 12 apresenta-se um diagrama indicando as etapas e testes realizados neste trabalho.

Figura 12 – Diagrama esquemático dos experimentos de DMCD-MS.



Fonte: Autor (2021).

As condições operacionais foram as mesmas para todos os experimentos, seguindo o que foi utilizado por Silva *et al.* (2020) em seu trabalho, exceto a vazão de permeado, que foi determinada como a vazão mínima que a bomba utilizada é capaz de trabalhar ($0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). A exceção a esses valores são os experimentos em que houve alteração da vazão de alimentação e permeado como estratégia para maximizar o fluxo de permeado com a configuração em série e três módulos. As novas vazões de alimentação e permeado foram determinadas por dois critérios, a vazão do permeado seria menor ou igual à vazão da alimentação e a as vazões seriam determinadas como as vazões máximas das bombas utilizadas na operação. As variáveis utilizadas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis operacionais do processo.

Variável operacional	Valor definido
Vazão de alimentação (Va)	1,5 L.min ⁻¹
Vazão de permeado (Vp)	0,7 L.min ⁻¹
Temperatura de alimentação (Ta)	60°C
Temperatura de permeado (Tp)	~ 20°C
Tempo de experimento	4 h
Concentração de corante	30 mg.L ⁻¹
Volume de solução na alimentação	1 L
Volume de solução no permeado	0,6 L

Fonte: Autor (2021)

Na Figura 13 estão mostradas, de forma esquemática, as montagens das configurações em série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente, nessa ordem. Na configuração em série utiliza-se apenas uma bomba de permeado, enquanto para paralelo são utilizadas uma para cada unidade. Para os experimentos em paralelo e em série com três módulos, foi adicionado um terceiro módulo pequeno e os acessórios necessários para a operação.

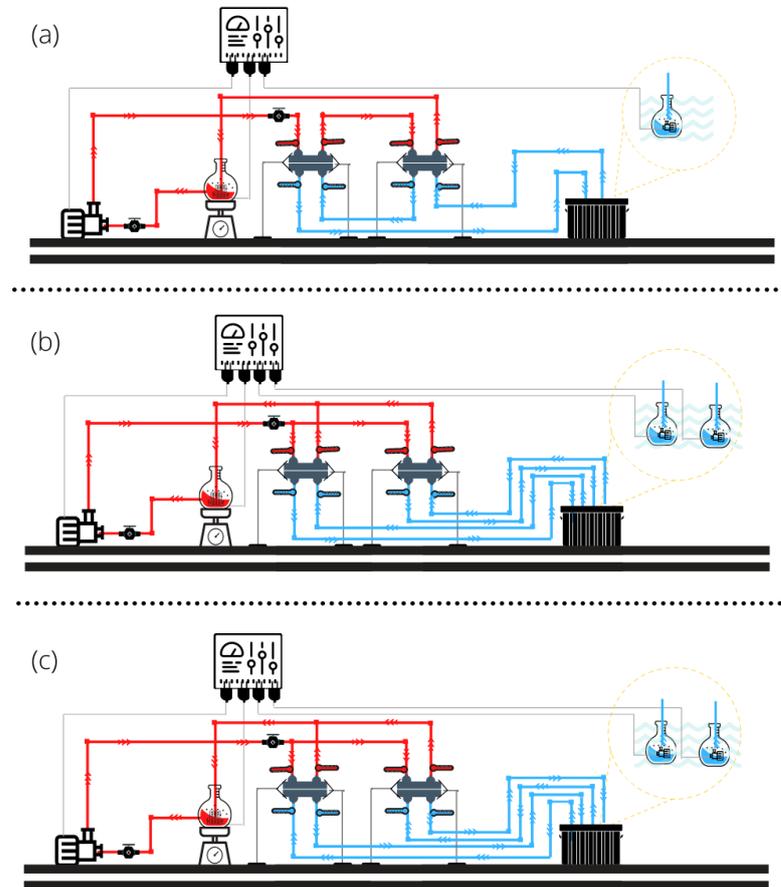
Para o experimento com diferentes membranas (PVDF+PP), no módulo pequeno foi utilizada a membrana de PP. Esta definição foi baseada no fato de que esta é mais cara comercialmente que a de PVDF. Já os experimentos em série com três unidades, foram realizados com a mesma vazão dos anteriores e os com variação de vazão conforme apresentado na Tabela 3. As vazões foram determinadas de acordo com a limitação das bombas centrífuga e submersa.

Tabela 3 –Vazões de alimentação e permeado empregadas nos experimentos em série com três unidades.

Solução	Vazão da alimentação	Vazão do permeado
Preto reativo	1,5 L/min	0,7 L/min
Preto reativo	1,5 L/min	1,5 L/min
Preto reativo	2,5 L/min	2,0 L/min
Preto direto	1,5 L/min	0,7 L/min

Fonte: Autor (2021)

Figura 13 – Representação esquemática das configurações DMCD-MS em série (a), paralelo contracorrente (b) e paralelo concorrente (c).



Fonte: Autor (2021).

3.5 CRITÉRIOS DE DESEMPENHO DO PROCESSO

3.5.1 Fluxo de permeado

Na DM o fluxo (J) de permeado obtido durante a operação é calculado utilizando a Equação 3.

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

onde Δm é a massa de permeado coletada (kg), A é a área útil da membrana (m^2) e Δt é o tempo total de operação (h). A área útil da membrana pode ser definida como a área disponível para permeação do vapor advindo da alimentação.

A Equação 3 foi utilizada para calcular o fluxo final de todas as configurações de montagem utilizadas, diferenciando apenas a área útil total da membrana.

3.5.2 Número de Reynolds

O número de Reynolds (Re) foi calculado para as duas unidades conforme Equações 4 e 5.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (4)$$

$$v = \frac{Q}{A} \quad (5)$$

sendo que v é a velocidade que o fluido escoar na unidade, ρ é a massa específica do fluido, D é o diâmetro da unidade ($5,20 \times 10^{-2}$ m para a unidade pequena e $7,30 \times 10^{-2}$ m para a grande), μ é a viscosidade do fluido, Q é a vazão volumétrica da alimentação e A é a área da unidade (REHM *et al.*, 2008).

3.5.3 Rejeição de cor

Para essa análise de rejeição foram coletadas amostras iniciais e finais do permeado e da alimentação. As amostras foram então analisadas em um Espectrofotômetro UV-Vis (U-1900, Hitachi Corporation) para determinação da absorvância correspondente a cada concentração, cujo valor foi calculado por meio de uma curva de calibração. O cálculo da rejeição foi realizado considerando o efeito de diluição do permeado, utilizando as Equações 6 e 7. O comprimento de onda utilizado para análise de absorvância de cada corante estudado foi determinado por meio de varredura automática.

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

$$C_p = \frac{C_{final}m_{final} - C_{inicial}m_{inicial}}{m_{final} - m_{inicial}} \quad (7)$$

sendo que $m_{inicial}$ e m_{final} são as massas inicial e final do permeado, respectivamente e $C_{inicial}$ e C_{final} são as concentrações final e inicial de corante no permeado, C_p é a concentração de corante no permeado e C_a é a concentração de corante na alimentação.

3.5.4 Análise energética

Os critérios utilizados para avaliar o desempenho energético das propostas estudadas neste trabalho foram: Eficiência Térmica (*Thermal Efficiency*, TE), Consumo Específico de Energia (*Specific Energy Consumption*, SEC) e *Gained Output Ratio* (GOR).

3.5.4.1 Eficiência Térmica

A ET foi calculada por

$$ET (\%) = \frac{J A \Delta H_{\acute{a}gua}}{Q_m} \times 100 \quad (8)$$

onde J é o fluxo de permeado através da membrana ($\text{kg/m}^2\text{s}^{-1}$), A é a área efetiva da membrana (m^2), ΔH é a entalpia de vaporização da água (kJ/kg) ($\Delta H_v = (1.7534T_{a,in}) + 2024.4$) (ALAWAD; KHALIFA; ANTAR, 2021) e Q_m é o fluxo de calor total que passa pela membrana e pode ser expresso por

$$Q_m = \dot{m}_a C_p (T_{a,in} - T_{a,out}) \quad (9)$$

e \dot{m}_a é o vazão mássica da alimentação (kg/s), C_p é o calor específico da água da alimentação ($\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$) e T_a são as temperaturas da alimentação de entrada e saída, respectivamente (ELMARGHANY *et al.*, 2019).

3.5.4.2 Consumo específico de energia térmica

O consumo específico de energia térmica (*SEC*) é definido como a energia demandada para produzir um 1 m³ de permeado. O consumo específico de energia pode ser calculado pela Equação 10.

$$SEC \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \left(\frac{Q_m \rho}{JA} \right) / 3600 \quad (10)$$

onde ρ é a massa específica da água (kg.m⁻³) (ELMARGHANY *et al.*, 2019).

3.5.4.3 Gained output ratio

O Gained Output Ratio (GOR) é um número adimensional que pode ser definido como a razão entre o calor equivalente da água produzida e a quantidade de calor fornecida (LEE *et al.*, 2011).

O GOR é dado por pela Equação 11.

$$GOR = \frac{JA \Delta H_{\text{água}}}{E_{in}} \quad (11)$$

e E_{in} é determinado por:

$$E_{in} = \dot{m}_a C_p (T_{a,in} - T_{a,out}) + \dot{m}_{per} C_p (T_{per,in} - T_{per,out}) \quad (12)$$

sendo que \dot{m}_{per} é a vazão mássica do permeado (kg/s) e T_{per} são as temperaturas do permeado de entrada e saída, nessa ordem (ALAWAD; KHALIFA, 2021).

3.5.4.4 Consumo específico de energia elétrica

O consumo de energia elétrica é outra forma de analisar o desempenho de um processo DM através do cálculo da energia elétrica gasta para produzir uma certa quantidade de água limpa.

O cálculo do consumo específico de energia elétrica para este trabalho não é representativo, pois a bomba centrífuga utilizada tem uma potência e uma vazão muito maior do que aquelas que são necessárias para o funcionamento do sistema, por isso o consumo de energia elétrica alcança um valor muito alto. Dessa forma, esse critério não será analisado como sendo parte do desempenho do processo.

3.5.5 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas foi realizada com as intactas e contaminadas, sendo possível assim, definir a influência do processo no material das membranas.

3.5.5.1 Hidrofobicidade

Utilizou-se um goniômetro (Ramé-Hart, 250) que em conjunto com um *software* de imagem é capaz de calcular o ângulo formado entre a gota e a superfície da membrana, sendo realizadas três medições para cada amostra. Para a membrana de PVDF intacta, fez-se medições com água e com as quatro soluções de corantes. Já para a membrana usada, fez-se medição com a respectiva solução de corante que foi usada durante o processo DM com a unidade única. As soluções utilizadas na medição do ângulo de contato da membrana intacta e das membranas usadas possuem concentração igual a 30 mg.L⁻¹.

3.5.5.2 Espessura

A espessura da membrana de PVDF foi determinada por meio de um paquímetro digital (MTX, 316119). Para a técnica, foram realizadas 10 medidas aleatórias em cada membrana e o resultado final da espessura é a média dos valores \pm desvio padrão. Esta caracterização também foi realizada na membrana intacta e contaminada.

3.5.5.3 Porosidade

Para medir a porosidade da membrana intacta e das membranas usadas, foram cortadas amostras de 4x4 cm que foram secas em estufa a 60 °C até não haver mais variação da massa.

Após a secagem das membranas, a massa das mesmas foi pesada e posteriormente as amostras foram mergulhadas completamente em etanol por 24 h.

Ao término, as membranas foram retiradas da solução de etanol e novamente pesadas. Com os valores das massas seca e molhada, foi possível calcular a porosidade utilizando a Equação 13.

$$\varepsilon = \frac{\frac{M_u - M_s}{\rho_e}}{\left(\frac{M_u - M_s}{\rho_e}\right) + \frac{M_s}{\rho_m}} \quad (13)$$

onde M_u e M_s são as massas da membrana úmida e seca, respectivamente, em kg; ρ_e e ρ_m são as massas específicas do etanol e da membrana, respectivamente.

A massa específica da membrana foi calculada seguindo a norma ASTM D 792-08 e foi igual a 1780 kg.m^{-3} e a massa específica do etanol foi determinada pela técnica de picnometria e resultou em 870 kg.m^{-3} (RAMLOW *et al.*, 2019b).

3.5.5.4 Espectroscopia de Infravermelho

Para entender a relação entre cada classe de corante e a superfície da membrana de PVDF foi realizada uma análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR (TENSOR 27, Bruker). As análises foram feitas no Laboratório de Controle de Processos e de Polimerização (LCP – UFSC), após as leituras de cada amostra foi calculado um valor médio que é o espectro resultante apresentado.

3.5.6 Caracterização dos corantes

A caracterização dos corantes foi pelo Potencial Zeta. As quatro classes de corante foram caracterizadas em Zetasizer Nano (ZEN3600, Malvern) a 25°C . O equipamento mede opticamente a velocidade de movimento da partícula carregada em um líquido quando aplica-se um campo elétrico, o potencial zeta é calculado utilizando os dados da viscosidade e da constante dielétrica. O potencial zeta pode determinar o comportamento de partículas quando em solução aquosa e a sua tendência de agregar/flocular.

4 RESULTADOS

4.1 DEFINIÇÃO PRELIMINAR - TESTES COM ÁGUA

4.1.1 Unidade única – influência do tamanho da unidade

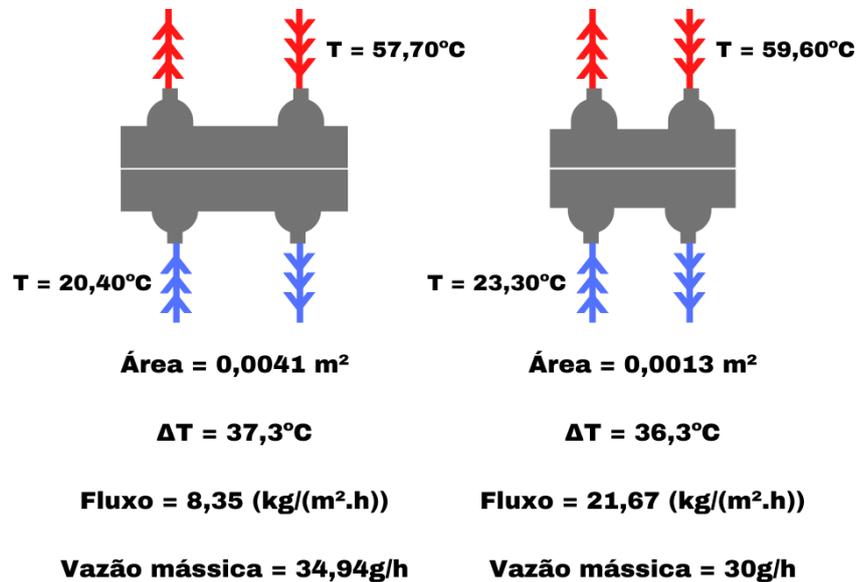
A composição da unidade multiestágio compreendeu unidades de tamanhos diferentes, conforme já citado. Dessa forma, para determinação da posição da unidade de acordo com o seu tamanho, inicialmente foram avaliadas as diferenças de fluxo de permeado entre unidades únicas, com tamanho pequeno e grande (área igual a 0,0013 m² e 0,0041 m², respectivamente).

Para fins de comparação, testes com vazão de alimentação e permeado escoando contracorrente e concorrente também foram realizados com a unidade única. Para a configuração única (utilizando a unidade pequena), a diferença observada para o fluxo de permeado dos experimentos realizados sob mesmas condições operacionais foi pequena (13%). Esta diferença é atribuída à diferença de gradiente de temperatura entre alimentação e permeado nos experimentos. Com o intuito de manter um padrão com os trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisadores DM da UFSC/EQA (MADALOSSO, 2021; RAMLOW, 2018; SILVA, 2019; TOLENTINO FILHO, 2019), adotou-se a montagem contracorrente para os experimentos com essa configuração.

Na Figura 14 estão mostrados os valores de fluxo de permeado, área de membrana e temperatura de entrada da alimentação e do permeado para as duas unidades. Também é apresentado o valor da vazão mássica de água permeada uma vez que as unidades possuem áreas diferentes. Este parâmetro representa o produto recuperado dividido pelo tempo total de operação. Destaca-se que apesar dos valores de temperatura de alimentação e de permeado diferirem ligeiramente, o gradiente entre alimentação e permeado permanece semelhante.

Era esperado que o valor de fluxo de permeado final fosse semelhante nas duas unidades, visto que ambas possuem diâmetros de escala laboratorial, as diferenças de temperatura de entrada da alimentação e do permeado são semelhantes e o fluxo é calculado em função da área. Como a diferença de área útil entre as duas unidades é de apenas 33%, acreditava-se que o valor de fluxo de permeado das duas iria variar em torno dessa porcentagem, porém o que se observou foi um fluxo de produto 259% maior produzido pela unidade pequena quando comparado com o produzido pela unidade grande.

Figura 14 - Comparação entre unidades únicas com tamanhos diferentes.



Fonte: Autor (2021).

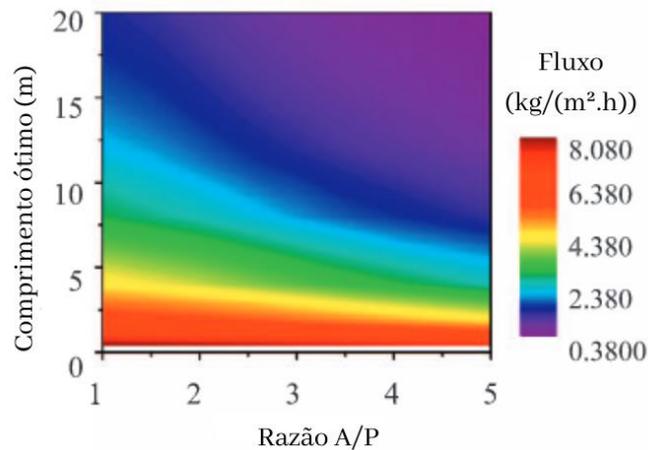
Salem *et al.* (2019) avaliaram numericamente o efeito de variáveis internas nas condições de troca de calor através de uma membrana de PTFE utilizada para DM. Uma das variáveis analisadas foi o efeito do número de Reynolds (Re) e os autores chegaram à conclusão que ao alterar o valor de Re de 25 para 50 houve um aumento do fluxo de permeado em 50%. Porém esse valor deve ser mantido baixo, porque em altas velocidades a eficiência de calor entre fluxo e membrana diminui.

Seguindo o que foi proposto por Salem *et al.* (2019), o valor de Re dentro de cada unidade pode ser uma explicação para a grande diferença de fluxo. Calculou-se o Re para ambas as unidades e os valores obtidos foram 10 para a unidade grande e 21,51 para a unidade pequena. Como a velocidade é inversamente proporcional à área da seção, a unidade grande por possuir área maior apresenta velocidade média menor e consequentemente Re menor. Em seu trabalho, van den Berg, Rácz e Smolders (1989) utilizaram $Re > 2000-4000$ para regimes turbulentos. No presente trabalho, os valores ficaram muito abaixo de 2000, considerando-se então fluxo laminar.

A relação entre o fluxo de permeado e o tamanho da unidade pode ser observado no trabalho de Ali *et al.* (2018) no qual foi proposto um estudo sobre um sistema de DMCD em série utilizando membranas de fibra oca comerciais para encontrar um tamanho ótimo de

módulo que tivesse maior recuperação de permeado e melhor aproveitamento térmico com soluções salinas. A relação entre tamanho e fluxo obtida pelos autores está mostrada na Figura 15.

Figura 15 - Relação tamanho da membrana pelo valor final de fluxo.



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

A razão A/P é a razão entre as temperaturas de entrada da alimentação e do permeado, e nas operações de DM pesquisadas neste trabalho foi utilizada uma razão A/P igual a 3. Analisando a Figura 15, em uma razão de A/P igual ou menor que 3, tamanhos menores de módulo apresentam valores mais altos de fluxo. O fluxo mais alto é observado para o módulo mais curto de acordo com a alta força motriz geral correspondente, que para a DMCD é a diferença entre as temperaturas de entrada de alimentação e permeado (ALI *et al.*, 2018).

Embora aplicado para membrana de fibra oca, o trabalho de Ali *et al.* (2018) usa o princípio de que maiores módulos acarretam em maiores perdas de temperatura, o que diminui a força motriz e conseqüentemente a quantidade de fluxo produzida. Essa conclusão conectada à conclusão sobre o Re explicaria o motivo da unidade grande produzir fluxos menores para as mesmas soluções quando comparada com a unidade pequena.

Pode-se observar também pela Figura 15 que a vazão mássica de água permeada da unidade grande é maior que a unidade pequena, sendo 15% de diferença. Isso se deve à maior área da unidade grande. Porém essa porcentagem a mais não é suficiente para justificar o uso da unidade grande, que possui área quase três vezes a área da unidade pequena. O aumento da área significa uma membrana maior a ser utilizada sem ganho alto de produto recuperado, conseqüentemente o uso da unidade pequena apresenta economia material e financeira.

Como a unidade pequena apresentou melhor resultado de fluxo de permeado que a unidade grande e economia de uso de membrana, os resultados das demais operações realizadas foram comparadas com esse valor.

4.1.2 Multiestágio em Série – definição da ordem em relação ao tamanho da unidade

Na configuração em série realizou-se experimentos variando a ordem das unidades grande e pequena e mantendo todas as variáveis operacionais iguais. Este estudo foi considerado necessário uma vez que na configuração em série apenas a primeira unidade recebe a vazão e temperatura de alimentação e de permeado controladas. A segunda unidade recebe menor vazão devido à perda de carga. A temperatura de entrada na segunda unidade também muda, mas principalmente a do permeado sofre alteração, entrando mais quente na segunda unidade como resultado da transferência de calor da primeira unidade. O aumento da temperatura do permeado pode influenciar no fluxo final de produto, visto que quanto maior o gradiente de temperatura entre alimentação e permeado, melhor é para o processo.

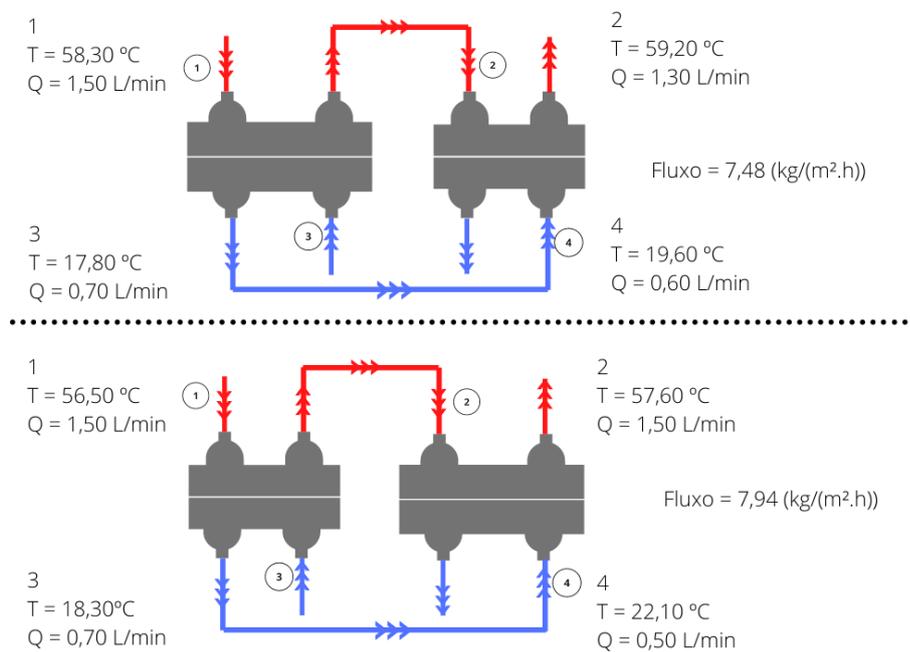
Para a configuração em série, também foram realizados experimentos com as duas formas de entrada de fluxo, contracorrente e concorrente. Os valores encontrados foram muito próximos, com diferença de pouco mais de 6%. Este valor pode ser considerado erro experimental, e dessa forma foi determinada como padrão a montagem em contracorrente para os estudos multiestágio em série.

Na Figura 16 estão mostrados os valores das vazões e temperaturas de alimentação e permeado para as duas montagens em série, assim como os valores finais de fluxo de permeado. É possível observar que os valores de vazão, temperatura de entrada para as correntes fria e quente e fluxo para as duas montagens são próximos. A diferença é muito pequena, o que pode ser considerado erro experimental durante as medições. O fluxo de permeado apresentou valores próximos, tendo um aumento de apenas 6% quando a unidade pequena está em primeiro na montagem. Esse valor não permite afirmar que há alguma influência da ordem das unidades.

Porém, alguns fatores podem ser mais vantajosos dependendo da ordem. Quando a unidade pequena está em primeiro, a vazão que entra na segunda unidade tem o mesmo valor que a vazão inicial, o que é um bom resultado, pois o aumento na vazão de alimentação aumenta o fluxo de permeado, como foi demonstrado por Silva *et al.* (2020). Uma menor perda de vazão está relacionada à uma menor perda de carga do líquido ao passar por uma sessão menor. Outro

fato importante a ser observado, é que a temperatura do permeado sobe mais quando a unidade pequena está em primeiro. Isso se deve ao fato de que nessa unidade, como foi visto anteriormente, há um maior fluxo de vapor que atravessa a membrana. Ao condensar no lado do permeado, esse vapor faz com que a temperatura do líquido suba, mas esse fato não interferiu no valor de produto final obtido na configuração.

Figura 16 – Resultados obtidos para a configuração em série com duas unidades, alternando-se a ordem do tamanho das células de permeação.



Fonte: Autor (2021).

Devido a manter um melhor fluxo de produto para as duas unidades, a configuração com a unidade pequena em primeiro foi definida como sendo a padrão para todos os experimentos.

O valor de fluxo de permeado para a montagem em série com água destilada foi igual a $7,94 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ enquanto para a unidade única foi de $21,67 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Observa-se uma redução considerável no valor pois a configuração em série, assim como a em paralelo, resulta em menores valores em comparação com a unidade única uma vez que a área de permeação aumenta com a inserção de novas unidades.

Para a unidade única, a vazão mássica de água permeada foi de $30,01 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ e para série foi de $44,19 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, representando um aumento de 1,50 vezes em relação à primeira configuração.

Esse comportamento está de acordo com o apresentado por Khalifa, Alawad e Antar (2017) utilizando três módulos de *air gap* e água salobra, cujos resultados mostraram um incremento de 2,60 vezes de volume de destilado quando comparado com a unidade única. Também, Lee *et al.* (2016) encontraram um aumento de 1,92 vezes da massa total de permeado utilizando um sistema melhorado DMCD em série com dois módulos e sem canos externos em relação a apenas um módulo. Os autores observaram que a ausência de canos externos diminui a perda de calor e de carga do sistema, conseqüentemente aumenta a eficiência.

O cálculo da vazão mássica não depende da área e esse valor representa melhor o ganho em produtividade do que o fluxo, por isso os resultados posteriores seguem esse padrão e são apresentados pela m.

4.1.3 Multiestágio Paralelo - determinação da direção de fluxo das correntes

A configuração em paralelo é menos estudada para a DM, sendo que a maioria dos trabalhos sobre DM-MS são aplicados para montagem em série. Neste trabalho, a configuração em paralelo foi avaliada com duas formas de fluxo: contracorrente e concorrente

Obteve-se valores de vazão mássica de água permeada de 34,35 g.h⁻¹ para contracorrente e 45,91 g.h⁻¹ para concorrente. Estes valores representaram um aumento de 1,15 e de 1,50 vezes respectivamente em relação à unidade única. Como observado para a configuração em série, esses valores abaixo dos apresentados por Khalifa, Alawad e Antar (2017) que obtiveram um aumento de 3 vezes para a montagem da configuração em paralelo utilizando três módulos idênticos de destilação por membranas. No entanto, assim como os autores observaram, a configuração em paralelo apresentou incremento na produtividade quando comparada com a configuração em série.

A diferença de valor de vazão mássica de permeado para a configuração paralelo em concorrente e contracorrente pode ser justificada pelos gradientes de temperatura entre a entrada e a saída da alimentação e permeado nos módulos. A unidade menor já havia demonstrado um leve incremento no permeado com a configuração concorrente, resultando em gradientes de temperatura no permeado mais altas. Neste sentido, é possível que a configuração concorrente apresente um ganho no permeado devido a inserção da unidade pequena.

Esta diferença de comportamento entre concorrente e contracorrente também foi relatada no trabalho de Okabe (2021), no qual o autor estudou a DMCD com um arranjo

contínuo de mini módulos de membrana de fibra oca de PTFE. O autor utilizou duas formas de montagem dos módulos, em contracorrente e concorrente, e concluiu que inicialmente o experimento em concorrente produz uma quantidade maior de permeado que o experimento em contracorrente, porém quando em concorrente o fluxo de produto decai mais rápido ao avançar no comprimento do módulo porque a diferença de pressão também decai mais rápido.

4.1.4 Comparativo entre configurações

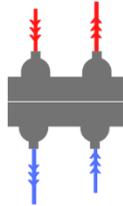
Na Figura 17 estão mostrados os valores de vazão mássica de água permeada e os resultados energéticos (eficiência térmica, consumo específico de energia e GOR) para cada uma das configurações testadas com a água. Como pode ser observado, as configurações série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente apresentaram aumento na vazão mássica de permeado. Este comportamento era esperado quando comparado com a unidade única. As unidades multiestágio em série e em paralelo contracorrente são as configurações indicadas para obter maior produção de permeado. No entanto, os parâmetros energéticos também devem ser analisados.

Observa-se que os valores de ET foram melhores para as configurações multiestágio quando comparados com as da configuração única. Um aumento no fluxo que passa pela membrana pode melhorar a eficiência térmica, uma vez que a mesma quantidade de energia é necessária produzindo maior quantidade de permeado. Por esse motivo as configurações que possuem um maior fluxo de produto têm melhores valores de ET. De forma inversa, aumento da temperatura do lado da alimentação diminui a ET, pois uma maior diferença de temperatura entre a entrada e a saída da alimentação gera maiores perdas de calor para o meio ambiente (ELMARGHANY *et al.*, 2019). As perdas de calor sofridas são devido à presença de canos entre as unidades e devido às próprias propriedades dos materiais de condução de calor. Na configuração em série, a temperatura de alimentação da segunda unidade entra mais baixa que a primeira, então o gradiente de temperatura de alimentação é menor na segunda unidade, o que teoricamente causa uma menor perda de energia e maior ET em comparação com a configurações em paralelo.

A diferença entre os valores de ET das duas configurações em paralelo, pode ser explicada pela diferença de fluxo de permeado. Além disso, como citado anteriormente, a diferença de temperatura entre alimentação e permeado foi maior na configuração em contracorrente, o que conseqüentemente diminui a ET.

Figura 17 – Resultados obtidos nos experimentos com água empregando-se unidades multiestágio, comparando-se com a configuração única.

Única



Fluxo: 21,67 kg/(m².h)

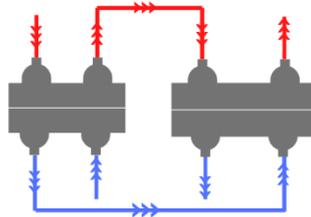
Vazão mássica: 30,01 g/h

ET: 11,98%

SEC: 4.937,16 kWh/m³

GOR: 0,06

Série



Fluxo: 7,94 kg/(m².h)

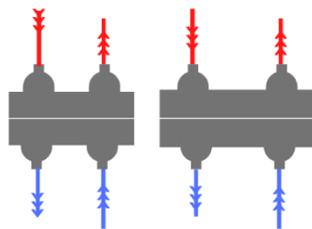
Vazão mássica: 44,19 g/h

ET: 82,19%

SEC: 717,71 kWh/m³

GOR: 0,12

Paralelo contracorrente



Fluxo: 6,17 kg/(m².h)

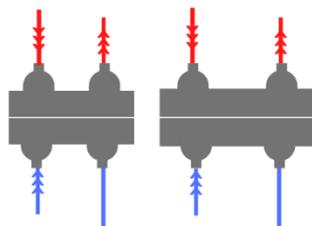
Vazão mássica: 34,35 g/h

ET: 10,14%

SEC: 5.836,337 kWh/m³

GOR: 0,05

Paralelo concorrente



Fluxo: 8,25 kg/(m².h)

Vazão mássica: 45,91 g/h

ET: 36,69%

SEC: 1.608,58 kWh/m³

GOR: 0,19

Fonte: Autor (2021).

Outro parâmetro analisado consiste no SEC, que é inversamente proporcional à área. Dessa forma, o SEC para as configurações multiestágio deve ser menor quando comparado a uma única unidade, visto que a mesma energia que é consumida para produzir uma quantidade

maior de produto é gasta para a operação com uma única unidade. De fato, este foi o comportamento observado.

Alawad e Khalifa (2021) apresentaram o cálculo de SEC para diferentes configurações utilizando lacuna de ar com múltiplos estágios, e empregando a mesma vazão de alimentação e permeado (igual a 1,2 L/min), 25°C como temperatura do permeado e 60°C como temperatura de alimentação. Foram observados valores em torno de 1500 kWh/m³ para série e 3500 kWh/m³ para paralelo. Estes valores são semelhantes aos encontrados no presente trabalho. A diferença entre o valor de SEC para as configurações em série e em paralelo está nos valores de fluxo encontrados, pois maiores valores de produto levam a um menor gasto de energia.

O último parâmetro energético analisado é o GOR. Um maior valor de GOR representa uma operação mais eficiente e é possível ver pela Figura 17 que os valores para as operações utilizando múltiplos estágios foram mais altos. Os valores calculados estão abaixo dos resultados encontrados na literatura, como aqueles do trabalho de Khalifa, Alawad e Antar (2017), que encontraram GOR variando de 0,4 a 0,6 para DMLA em paralelo, enquanto Lee *et al.* (2011) obtiveram GOR próximo a 0,8 para um sistema DMCD-MS em série ($T_a=90^\circ\text{C}$).

A diferença nos valores de GOR pode ser explicada pelo formato da Equação 11, onde as variáveis que têm maior influência são o fluxo de permeado e o valor de E_{in} . Este último é menor para série, pois a diferença entre a temperatura de entrada e saída da alimentação é maior que para as outras configurações. A área também interfere no GOR da unidade única, uma menor área diminui esse valor. As variáveis A e $H_{\text{água}}$ são iguais para as três configurações DM-MS.

Observando os valores de fluxo e da análise energética, pode-se concluir que a configuração mais adequada aplicada para água é em série. O valor de fluxo e os três critérios energéticos foram melhores para essa configuração. No entanto, o resultado obtido diverge do que é encontrado na literatura, onde Khalifa, Alawad e Antar (2017) encontraram uma eficiência maior na configuração em paralelo contracorrente. Esse é o único trabalho da literatura que compara as duas configurações, porém o mesmo é aplicado para dessalinização e utiliza DMLA. Essa diferença de resultado pode ser um indicativo que o comportamento das unidades multiestágio seja diferente com as soluções de corantes.

Após a verificação de que as configurações com múltiplos estágios apresentaram resultados positivos para a destilação por membranas de contato direto empregado água como alimentação, foi possível aplicá-las para soluções de corantes têxteis para analisar qual é configuração dentre as quatro com melhores resultados para cada corante.

4.2 DMCD-MS COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

4.2.1 Unidade única com águas residuais têxteis

A aplicação da configuração DMCD com águas residuais têxteis foi avaliada considerando soluções sintéticas com as quatro classes de corantes têxteis: preto reativo, preto disperso, preto direto e preto ácido. Para avaliar os resultados com a configuração multiestágio, testes foram realizados com a configuração única. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados para águas residuais na unidade única.

Solução	Fluxo (kg.m⁻².h⁻¹)	m (g.h⁻¹)
Água	21,67	30,01
Preto reativo	14,23	19,71
Preto disperso	17,13	23,73
Preto direto	18,79	26,02
Preto ácido	16,42	22,75

Fonte: Autor (2021)

O valor de fluxo de permeado com alimentação sendo água na unidade única é maior que o obtido com os corantes, comportamento este que pode ser explicado pela adição de solutos na solução. Eryildiz *et al.* (2021) utilizou efluentes reais contendo sal e boro para tratamentos com DMLA e observou que quando a concentração inicial de solutos era aumentada, havia uma diminuição do fluxo de permeado. Utilizando DMCD para tratar efluentes contendo corantes têxteis, Calabro *et al.* (1990) notaram redução no fluxo de 16 para 9,1 L.m⁻².h⁻¹ quando a concentração de corante na alimentação aumentou de 5 para 45 g/L. Silva *et al.* (2020) encontraram redução de aproximadamente 38% no fluxo de permeado de soluções contendo corante preto reativo na DMCD em comparação com a água.

A redução do fluxo de permeado em virtude da concentração de matéria solúvel na solução de alimentação pode ser explicada pela diminuição da pressão de vapor com o aumento da concentração de sólidos na solução. De acordo com a lei de Raoult, que demonstra que a pressão parcial do solvente é proporcional à fração molar do solvente na solução, a pressão de vapor da solução de água com sólidos solúveis ou insolúveis tende a diminuir em comparação

com a água pura, porque a fração molar da água diminui à medida que a fração de sólidos aumenta (KIM *et al.*, 2018).

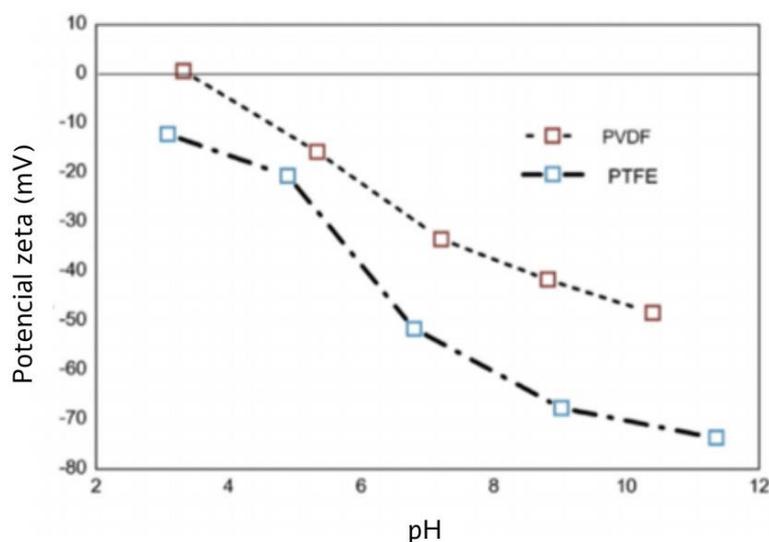
Outra justificativa para a diminuição dos fluxos das soluções contendo corantes pode ser dada pelos fenômenos de deposição, que podem ser explicados pela dupla camada elétrica e pelo potencial zeta. Alguns componentes adquirem carga elétrica na superfície quando em contato com uma solução aquosa, enquanto outros são dependentes do pH da solução para apresentarem carga elétrica total. Para que haja a migração dos componentes presentes na solução para uma superfície é necessário que haja algum tipo de atração entre o componente e a superfície em questão, sendo que essa atração pode ser elétrica, eletrostática ou forças mais fortes, como Van der Waals, de hidratação ou ligação química (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010).

Na vizinhança da superfície, nesse caso da membrana, forma-se uma primeira camada de íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou eletrostática. O restante dos íons de carga oposta à superfície estaria espalhado por efeito da agitação térmica decrescendo exponencialmente sua concentração. Essa é a teoria da Dupla Camada Elétrica (DCE). Na DCE é possível medir experimentalmente o potencial zeta, que é o potencial medido no plano de cisalhamento entre os componentes e a solução quando os mesmos estão em movimento relativo na presença de um campo elétrico, esse deslocamento das partes da DCE leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético que pode ser medido (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010).

O potencial zeta das membranas pode ser medido para entender o comportamento das soluções quando na presença da mesma. A membrana de PVDF, assim como a de PTFE, possui característica negativa no pH das soluções de corante (entre 7 e 10), como pode ser observado na Figura 18.

Os corantes azo são, geralmente, mais eficientemente removidos pela DM e são adsorvidos na membrana pelo seu grupo sulfonato e são fortemente adsorvidos em superfícies carregadas positivamente. Como a membrana de PVDF, assim como a de PTFE, é carregada negativamente na faixa de pH das soluções de corantes, poucas moléculas dos corantes são adsorvidas na superfície devido à repulsão dos grupos sulfonatos. Forças repulsivas muito altas podem aumentar a resistência de transporte de massa de vapor de água através da membrana. Da mesma forma que uma alta repulsão das moléculas de corante diminui a eficiência do processo DM, uma alta adsorção de corantes catiônicos na membrana também causa o mesmo efeito (AN *et al.*, 2016).

Figura 18 - Potencial zeta das membranas de PVDF e PTFE.



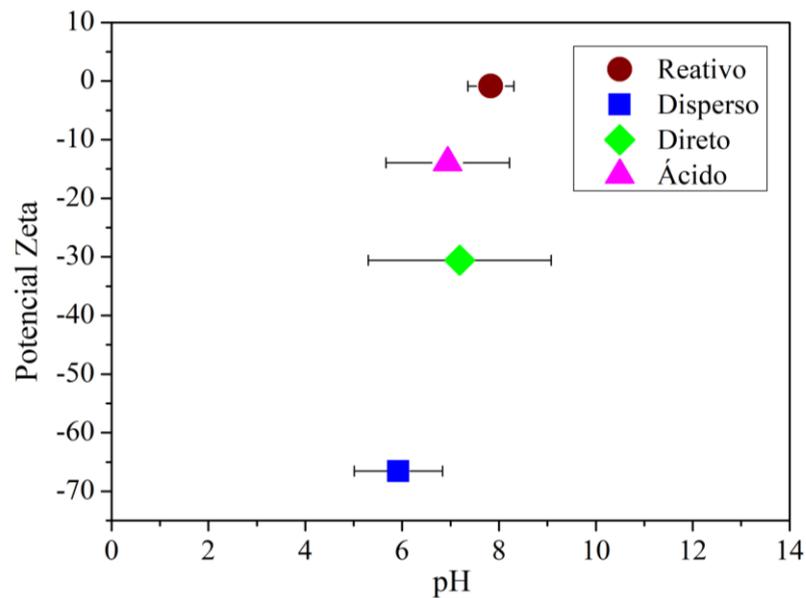
Fonte: Adaptado de An *et al.* (2016).

Três das classes de corante utilizadas possuem carga negativa (reativo, ácido e direto) e apenas o disperso possui carga neutra. As moléculas de corante estabelecem interações físico-químicas específicas com as membranas, e acredita-se que ocorra interação entre os anéis aromáticos das moléculas dos corantes e as membranas via forças de van der Waals (RAMLOW, 2018). Em geral, a interação entre corantes e membranas pode bloquear os poros da membrana e diminuir o fluxo de permeado ou afetar a sua molhabilidade e diminuir a rejeição (LAQBAQBI *et al.*, 2019). Essas interações podem também alterar a espessura da membrana.

O potencial zeta dos corantes em solução aquosa também pode ser medido de forma a entender como os mesmos se comportam quando na presença de água e permite relacionar a produtividade da DM com essa característica, conforme mostrado na Figura 19.

Como a superfície da membrana de PVDF é carregada negativamente no pH das soluções de corantes estudados, essa carga negativa pode gerar uma forte repulsão entre as moléculas de corante de mesma carga e a membrana (SILVA *et al.*, 2020). Os corantes reativo e ácido forma aqueles que apresentaram os menores valores de fluxo e potencial zeta quase neutro. A baixa carga negativa dos corantes não gera forte repulsão entre as moléculas e a superfície da membrana, o que promove maior interação entre essas partes.

Figura 19 - Potencial zeta dos corantes têxteis em solução aquosa.



Fonte: Autor (2021).

Os corantes disperso e direto tiveram os melhores resultados de fluxo e os valores de potencial zeta mais negativos, o que gera uma repulsão grande entre superfície da membrana e moléculas por possuírem a mesma carga superficial. A repulsão gerada entre membrana e corante diminui as interações que poderiam haver entre ambos e, por consequência, o bloqueio dos poros da membrana. Com menos poros bloqueados e menores interações entre membrana e corante, a produtividade do processo aumenta, aumentando também a rejeição de cor, como foi observado por Silva *et al.*, (2020), sendo essa uma outra explicação para os resultados obtidos nos experimentos DM com corantes.

Caracterizações em relação a espessura, ângulo de contato e porosidade das membranas contaminadas foram realizadas nos testes com a configuração única. Na configuração em paralelo, todas as membranas estão sujeitas às mesmas condições que na unidade única. Na configuração em série, a primeira unidade recebe a mesma solução de alimentação e condições operacionais que a unidade única. Com isso, entende-se que a caracterização das membranas com a unidade única representa os resultados mais críticos que as unidades multiestágio possam apresentar.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores de espessura final para as membranas de PVDF intacta e usadas. Observou-se que o aumento da espessura das membranas ficou acima de 50% quando se compara as membranas usadas com a intacta, sendo que o maior valor foi da membrana utilizada no experimento DMCD com corante disperso (54%). Este valor é mais

elevado do que o observado com membranas de PTFE e PP apresentados na literatura, mas já é relatado que a membrana de PVDF é mais sujeita a fenômenos de depósito e incrustações. De fato, Silva *et al.* (2020), utilizando as mesmas condições operacionais do presente trabalho (vazão e temperatura de alimentação, concentração de corante) e os corantes preto disperso e preto reativo, não encontraram variação significativa na espessura das membranas de PTFE após 3 h de experimentos, o que evidencia a maior propensão da membrana de PVDF ao *fouling*.

Por outro lado, um resultado interessante que pode ser observado, é que há pouca diferença nos valores obtidos comparando-se as classes de corantes. Todos apresentam aumento de espessura semelhante em relação a água, e em relação a membrana intacta que está dentro do desvio padrão das medidas realizadas.

Tabela 5 - Valores de espessura obtidos para membranas de PVDF intacta e após os experimentos.

Membrana/Ensaio	Espessura (μm)
Intacta	$92 \pm 7,48$
Água	$184 \pm 6,63$
Preto reativo	$192 \pm 6,00$
Preto disperso	$200 \pm 4,47$
Preto direto	$196 \pm 4,90$
Preto ácido	$194 \pm 6,63$

Fonte: Autor (2021)

Conforme já citado, este aumento na espessura da membrana pode ser atribuído ao *fouling* causado pela solução de alimentação. Fortunato *et al.* (2021) encontraram aumento de 20 μm na espessura de uma membrana de PTFE após 4 h de operação com DMCD utilizando corante têxtil vermelho congo a 100 mg/L, solução de alimentação a 60°C e vazão de 45 L/h. Os autores concluíram que quanto maior a vazão e a temperatura de alimentação e o tempo de operação, maior será a espessura da camada de corante depositado na superfície.

As porosidades das membranas intacta e usadas estão listadas na Tabela 6. A redução na porosidade superficial significa que houve redução na área de evaporação da membrana, o que causa um declínio no fluxo final de permeado da DM (GRYTA, 2007). Observando os valores da Tabela 6, é possível concluir que a porosidade da membrana foi pouco afetada pelo

seu uso na DM e conseqüentemente não diminuiu o fluxo de permeado da operação. Dessa forma, pode-se concluir que ao observar os valores considerando os desvios, que a porosidade não foi alterada pelo uso na DM nas operações estudadas neste trabalho e que essa propriedade não pode ser utilizada para explicar as diferenças entre os valores de fluxo obtidos para cada corante.

Tabela 6 - Valores de porosidade obtidos para membranas de PVDF intacta e após os experimentos.

Membrana/Ensaio	Porosidade (%)
Intacta	66,12 ± 3,45
Água	69,29 ± 0,39
Preto reativo	70,75 ± 0,44
Preto disperso	71,21 ± 0,10
Preto direto	71,07 ± 0,39
Preto ácido	70,56 ± 0,26

Fonte: Autor (2021).

A presença dos corantes na solução também afeta o ângulo de contato das membranas, alterando seu valor. Na Figura 20 estão mostrados os valores de ângulo de contato da membrana de PVDF intacta e usada para cada uma das soluções trabalhadas.

Observa-se que com todas as soluções de corante houve variação do ângulo de contato. A presença de solutos na solução muda a tensão superficial entre gota e superfície da membrana, por isso há variação nesse valor quando comparado ao AC com água. Cada corante possui estrutura diferente e conseqüentemente uma interação diferente com a membrana, por isso os valores de AC não são os mesmos para todas as classes.

A diferença no ângulo de contato nas membranas usadas pode ser atribuída ao *fouling* causado pelos corantes na superfície da membrana e pela presença de corantes dentro dos poros da membrana (LAQBAQBI *et al.*, 2019). Um ângulo de contato medido maior que 90° indica hidrofobicidade da superfície, embora a superfície da membrana apresente uma hidrofobicidade diferente para cada corante devido à compostos distintos presentes na composição dos corantes. A diminuição do ângulo de contato pode comprometer uma operação DM industrial com diferentes soluções de corantes (SILVA *et al.*, 2020).

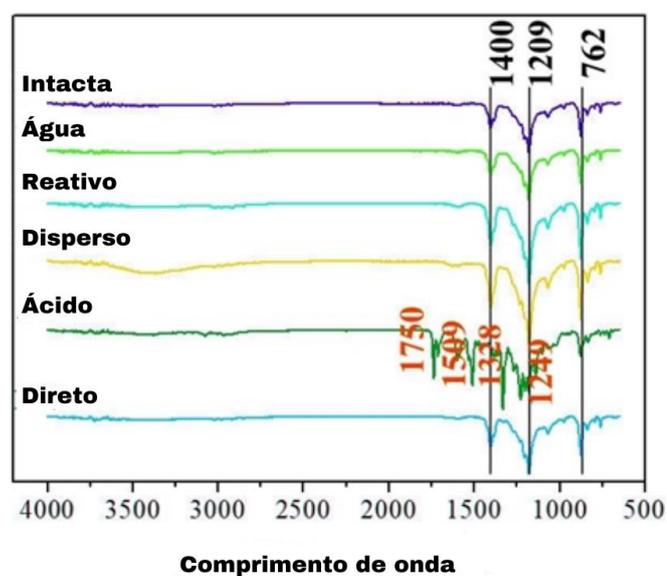
Figura 20 – Ângulo de contato das membranas de PVDF intacta e usadas.

	Água	Reativo	Disperso	Direto	Ácido
Intacta					
	110,95 ± 9,82	107,65 ± 2,95	115,38 ± 2,45	118,43 ± 2,10	118,89 ± 5,68
.....					
Usada					
	106,92 ± 3,73	101,80 ± 8,26	109,97 ± 7,45	106,68 ± 9,51	111,08 ± 1,62

Fonte: Autor (2021).

Outra análise importante para entender o comportamento dos corantes com a membrana é o FTIR. A interação dos corantes com a superfície das membranas pode ser determinada utilizando FTIR, de forma a obter informações sobre os grupos funcionais presente na sua superfície. O espectro das membranas de PVDF intacta e após o uso na operação DM com cada uma das classes de corantes utilizadas obtido pelo FTIR está representado na Figura 21.

Figura 21 - FTIR da membrana de PVDF intacta e com as soluções empregadas neste estudo.



Fonte: Autor (2021).

A faixa de comprimento de onda (cm^{-1}) de 1400 a 500 corresponde à ligação C-Halogênio, essa ligação está presente na estrutura da membrana de PVDF na forma C-F. Todos os picos que estão nessa faixa de variação são relacionados à própria estrutura da membrana. Picos fora dessa faixa, como acontece com a membrana contaminada pelo corante ácido, significam que houve interação entre o corante e a superfície da membrana e consequente alteração da estrutura química da membrana. A alteração na superfície da membrana pode reduzir a eficiência da mesma, diminuindo o fluxo de permeado, modificando as suas características e levando à sua substituição precoce.

4.2.2 Corante preto reativo

Os valores obtidos com os experimentos com o corante preto reativo, assim como as análises energéticas e de rejeição para as três configurações DMCD-MS estão listados na Tabela 7. Observa-se que quando as configurações DMCD-MS são utilizadas, a vazão mássica de permeado foi maior quando comparado com a unidade única, sendo 217% maior para série, 81% para paralelo contracorrente e 136% para paralelo concorrente. Esses resultados já mostram que as configurações DMCD-MS são mais eficientes na produção de fluxo que a configuração única.

Tabela 7 – Resultados obtidos para o estudo realizado com o corante preto reativo.

	Única	Série	Paralelo contracorrente	Paralelo concorrente
Vazão mássica (g/h)	19,71	62,37	35,64	46,72
ET (%)	2,94	57,98	6,14	21,51
SEC (kWh/m³)	20.101,28	1.018,69	9.649,22	2.746,02
GOR	0,02	0,23	0,06	0,09
Rejeição (%)	99,97	99,97	99,97	99,80

Fonte: Autor (2021)

Analisando cada configuração de DMCD-MS, verificou-se que o valor final de vazão mássica de permeado foi maior para o corante reativo que para a água (Figura 17). Obteve-se acréscimos de 41% para a configuração em série, 4% paralelo contracorrente e 2% paralelo concorrente. Este comportamento se torna mais interessante quando se observa o resultado da

comparação da unidade única operando com água com as soluções com corantes, que apresentou redução de 34% no valor da vazão mássica. Assim, em relação à produtividade, considera-se que a configuração em série apresenta os melhores resultados.

Comparando os valores energéticos dentre as três configurações DMCD-MS, a em série apresentou o melhor resultado, seguindo o mesmo comportamento já descrito com água. Houve ganho de, quando comparado à unidade única, 55% na ET e a maior redução dentre as três DMCD-MS do SEC. Dessa forma, é possível afirmar que a configuração em série pode ser indicada para tratar uma água residual têxtil contendo corante preto reativo.

4.2.3 Corante preto disperso

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para os experimentos realizados com o corante disperso. Assim como para o corante reativo, houve uma diminuição no valor de vazão mássica com corante disperso em relação a água quando avaliou-se a unidade única. Essa redução foi de 21%. Em se tratando dos resultados das configurações DMCD-MS, observou-se o contrário. O aumento em relação à água foi de 36, 35% e 9%, para série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente, nessa ordem.

Tabela 8 - Resultados obtidos para o estudo realizado com o corante preto disperso.

	Única	Série	Paralelo contracorrente	Paralelo concorrente
Vazão mássica (g/h)	23,73	60,08	46,42	50,01
ET (%)	7,06	17,72	8,61	12,20
SEC (kWh/m³)	8.375,53	3.333,37	6.865,06	4.842,15
GOR	0,05	0,09	0,07	0,13
Rejeição (%)	86,75	97,62	99,70	94,16

Fonte: Autor (2021)

Também, ao comparar o resultado com o corante disperso nas três configurações DMCD-MS com a unidade única, foi possível notar um acréscimo no valor de produto final. O maior aumento foi da configuração em série, 153%, seguido por paralelo concorrente, 111%, e a configuração com menor acréscimo foi paralelo contracorrente, 96%.

Os melhores resultados de ET, SEC foram da configuração em série, apresentando uma pequena diferença em relação a paralelo concorrente. Já o maior GOR foi para a configuração em paralelo concorrente. O GOR pela sua equação leva em consideração a diferença de temperatura de saída e entrada do permeado, uma maior diferença de temperatura leva a um menor GOR. A configuração em série, nesse caso, teve uma diferença maior de temperatura, o que está alinhado a um maior fluxo, quanto maior o fluxo, maior a quantidade de vapores que passam através da membrana e maior o aumento da temperatura do permeado. Por esse motivo o GOR da configuração em série foi menor.

Dessa forma, considera-se que a configuração mais indicada dentre as estudadas para o corante preto disperso é série.

4.2.4 Corante preto direto

Os resultados obtidos com o corante preto direto estão apresentados na Tabela 9. Semelhante ao observado com os corantes reativo e disperso, a configuração única com corante direto apresentou redução de 13% na vazão mássica de permeado em comparação com a água. Nas configurações multiestágio, ocorreu o comportamento inverso, apresentando aumento da quantidade de produto nas três quando comparado com o valor obtido no teste com água em cada configuração, sendo 11%, 36% e 16%, para série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente, respectivamente.

Ao comparar os valores de vazão mássica das três configurações DMCD-MS e da configuração única para o corante preto direto, foi possível observar que todos os resultados da DMCD-MS foram melhores. O maior ganho foi da configuração paralelo concorrente, 105% e das outras duas configurações os valores foram bem próximos, 89% para série e 80% para contracorrente. Apesar dos valores mais elevados, observou-se que este parâmetro com as unidades multiestágio foi menor para esse corante do que para os outros que foram apresentados anteriormente. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que com a configuração única, o corante direto apresentou um valor mais alto de fluxo de permeado que os outros três.

Os valores de vazão mássica obtidos para o corante preto direto foram bem próximos para as três configurações multiestágio, sendo que a maior diferença ficou nos parâmetros energéticos. A configuração em série apresentou os melhores valores para todos os parâmetros energéticos, e por isso indica-se essa para o uso com corante preto direto.

Tabela 9 - Resultados obtidos para o estudo realizado para o corante preto direto.

	Única	Série	Paralelo contracorrente	Paralelo concorrente
Vazão mássica (g/h)	26,02	49,11	47,80	53,22
ET (%)	6,92	38,47	14,97	25,26
SEC (kWh/m³)	8.545,08	1.535,10	3.947,41	2.339,20
GOR	0,06	0,13	0,08	0,13
Rejeição (%)	100,00	90,43	99,17	98,29

Fonte: Autor (2021)

4.2.5 Corante preto ácido

Os resultados obtidos para os experimentos realizados com o corante ácido são apresentados na Tabela 10. Assim como para as outras classes de corantes, a comparação da vazão mássica de permeado obtida com o corante preto ácido na configuração única apresentou uma redução de 24% em relação ao experimento com água. Mas a análise das configurações multiestágio apresentou um acréscimo em série e em paralelo contracorrente. Já o valor obtido com a configuração paralelo concorrente foi muito próximo (2% de variação) considerando-se que esta diferença pode estar dentro do erro experimental.

Assim como observado para os outros corantes, ao comparar as configurações DMCD-MS e única, a vazão mássica de permeado apresentou um aumento para todas as unidades multiestágio, sendo que o maior foi para série, 137%. Paralelo contracorrente e concorrente também apresentaram aumento, sendo 113% e 99%, respectivamente.

Analisando os parâmetros energéticos, a configuração em paralelo contracorrente apresentou a melhor ET, a maior redução do SEC e o maior valor de GOR. Assim, para o corante preto ácido, os melhores valores de quantidade de produto e energéticos foram obtidos com a configuração em paralelo contracorrente. Dessa forma, é possível afirmar que a configuração DMCD-MS mais indicada para tratar efluentes têxteis contendo corante preto ácido é a configuração em paralelo contracorrente.

Tabela 10 - Resultados obtidos para o estudo realizado o corante preto ácido.

	Única	Série	Paralelo contracorrente	Paralelo concorrente
Vazão mássica (g/h)	22,75	53,81	48,40	41,33
ET (%)	14,28	30,32	44,89	7,72
SEC (kWh/m³)	4.139,85	1.949,34	1.315,80	7.655,58
GOR	0,03	0,15	0,25	0,07
Rejeição (%)	100,00	95,87	100	97,45

Fonte: Autor (2021)

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES CLASSES DE CORANTES

Visando verificar se existe uma tendência em relação as classes de corantes estudadas, na Tabela 11 é apresentado um comparativo qualitativo em relação a configuração que apresentou melhor resultado de acordo com a composição da alimentação e considerando todos os parâmetros analisados. Observa-se diferentes resultados, conforme já apresentado individualmente.

Em geral, a configuração em série apresentou maiores valores de fluxo de produto que as configurações em paralelo. Esse resultado foi encontrado também por Lee e Kim (2014) ao utilizar DMV para tratar águas salinas usando a mesma vazão para as correntes de alimentação e permeado. Já Khalifa e Alawad (2018) encontraram valores próximos entre série e paralelo usando *water gap* com três unidades, porém com valores mais altos de paralelo.

Apesar de não haver uma tendência clara nos resultados apresentados, algumas comparações podem ser realizadas. O parâmetro de produtividade, representado pela vazão mássica de permeado, apresenta melhores resultados para configuração em série com três dos quatro corantes estudados. É possível que a configuração em série permita melhor troca térmica em cada uma das unidades, uma vez que ocorre a alteração principalmente da temperatura do permeado da primeira para a segunda unidade, permitindo assim maior permeação. Em relação à rejeição do corante, todas as configurações apresentaram valores acima de 90%.

Tabela 11 – Desempenho de cada parâmetro de eficiência do processo em relação as diferentes classes de corante testadas nas unidades multiestágio.

Solução	Vazão mássica	ET	SEC	GOR	Rejeição
Água	Paralelo concorrente	Série	Série	Série	-
Preto reativo	Série	Série	Série	Paralelo concorrente	Série
Preto disperso	Série	Série	Série	Paralelo concorrente	Paralelo contracorrente
Preto direto	Paralelo concorrente	Paralelo concorrente	Paralelo concorrente	Paralelo concorrente	Paralelo contracorrente
Preto ácido	Série	Paralelo contracorrente	Paralelo contracorrente	Paralelo contracorrente	Paralelo contracorrente

Fonte: Autor (2021)

É importante considerar que ao utilizar duas unidades na configuração multiestágio, os principais fatores operacionais que influenciam o fluxo de permeado (temperatura de alimentação e vazão de alimentação e permeado) não sofrem redução entre uma unidade e outra que seja capaz de interferir significativamente na quantidade final de produto da configuração em série. Ao se adicionar mais unidades é possível que isso ocorra e que a configuração em paralelo produza mais fluxo, como foi indicado por Khalifa, Alawad e Antar (2017) ao utilizar DMLA com três unidades.

Analisando os aspectos energéticos, as configurações em paralelo parecem apresentar mais vantagens em relação a série. Como os parâmetros energéticos são calculados em função do fluxo de permeado em conjunto com temperaturas, e o fluxo de permeado indicou que a configuração em série seria mais vantajosa, atribui-se o resultado melhor para paralelo em função do perfil de temperaturas nas unidades.

Quando se compara as três configurações DMCD-MS, a em paralelo concorrente teve melhores valores energéticos para mais soluções. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Khalifa, Alawad e Antar (2017) e que utilizando DMLA para dessalinização encontrou melhores resultados energéticos para a configuração em paralelo.

4.4 ESTRATÉGIAS PARA MAXIMIZAÇÃO DO FLUXO

A partir da observação de que todas as unidades DM-MS são vantajosas para produtividade com melhora nos aspectos energéticos em relação a uma única unidade, avaliou-se diferentes estratégias visando incrementar o fluxo de permeado.

4.4.1 Duas unidades com membranas diferentes

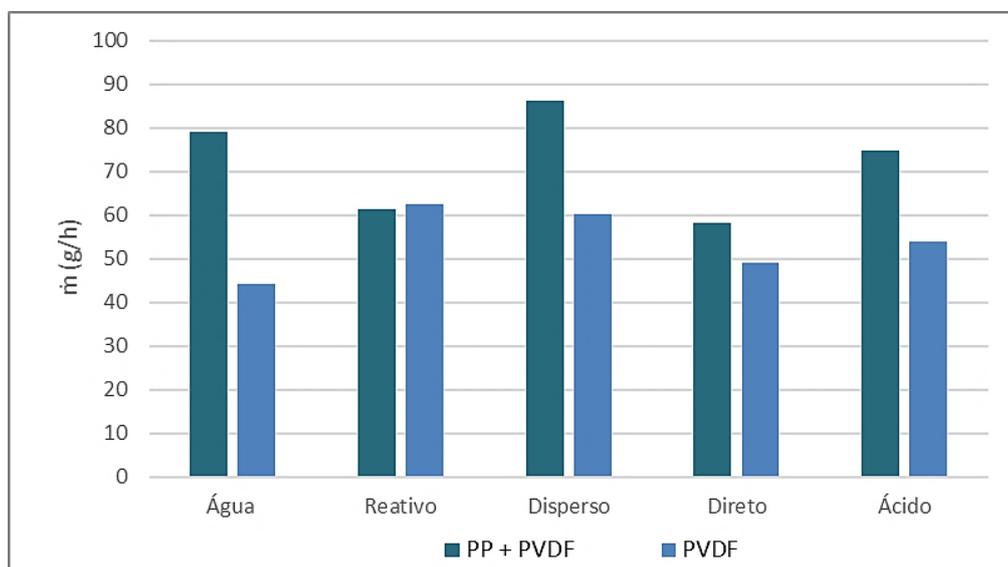
A membrana de PVDF apresenta como desvantagem fluxo de permeado inferior em relação à membrana de PP e PTFE. Porém, uma das suas maiores vantagens é o menor preço de mercado dentre as três citadas. Devido a isso, se faz interessante alinhar as características das membranas de PP e PTFE com a membrana de PVDF e por esta razão, propôs-se a estratégia de avaliar a configuração em série com diferentes membranas.

Para tanto, uma combinação de membranas de PP e PVDF foram testadas com água e com as quatro classes de corantes na configuração em série com duas unidades. Todos os experimentos foram realizados com as mesmas condições operacionais (temperatura de entrada de alimentação e de permeado, vazão de alimentação e de permeado e tempo de experimento) e iguais as anteriormente empregadas. A membrana de PVDF foi utilizada na unidade maior devido ao menor custo. Os resultados de vazão mássica obtidos para esses experimentos estão mostrados na Figura 22.

Sabe-se que a membrana de PP é capaz de produzir fluxo de permeado mais elevado, por isso o esperado era que os valores obtidos com as diferentes membranas fossem maiores que aqueles obtidos apenas com PVDF. De fato, este foi o comportamento observado, com exceção do corante preto reativo, onde valores semelhantes foram observados nas duas situações. Os incrementos observados nos experimentos com os corantes são menores que com água, possivelmente decorrente do aumento de fluxo observado com PVDF em relação a água e já discutido para a unidade única.

Quanto à análise energética, os experimentos com diferentes membranas apresentaram melhores resultados que os experimentos utilizando apenas PVDF. Os valores de análise energética estão apresentados na Tabela 12. Uma vez que o fluxo de permeado foi mais alto com a associação de membranas, era esperado que os parâmetros energéticos também apresentassem melhores resultados.

Figura 22 - Valores de vazão mássica de água permeada comparando-se a unidade multiestágio em série com membrana de PP + PVDF e apenas com membrana de PVDF.



Fonte: Autor (2021).

Um outro critério que pode ser avaliado é o fator econômico. A membrana de PP é mais cara, então seu uso e o ganho que a mesma traz de produto deve compensar o gasto material. Utilizando as áreas das duas unidades e os valores por m^2 de PP e PVDF, foi possível calcular o valor gasto em membrana para os experimentos. Nos experimentos com diferentes membranas o valor gasto é igual a \$2,54 e para apenas PVDF esse valor é \$2,41, ou seja, PP traz um gasto 5% maior. Quanto à recuperação de produto, os valores utilizados serão aqueles obtidos com água, assim é possível evitar as interações que podem existir entre membrana e corante e que influenciam no fluxo final. Para PVDF, o valor final de fluxo foi de $7,94 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e para a mistura foi $14,21 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, concluindo, a mistura de membranas trouxe um aumento de 45% no valor do fluxo com um gasto econômico 5% mais alto.

Tabela 12 – Valores de análise energética para os experimentos em série com PVDF e com diferentes membranas.

Membrana	Solução	ET (%)	SEC (kWh/m³)	GOR
PVDF	Água	82,19	717,71	0,12
	Preto reativo	57,98	1.018,69	0,23
	Preto disperso	38,47	1.535,10	0,13
	Preto direto	17,72	3.333,37	0,09
	Preto ácido	30,32	1.949,34	0,15
PVDF + PP	Água	48,66	1.214,59	0,17
	Preto reativo	18,32	3.225,84	0,09
	Preto disperso	65,08	907,45	0,11
	Preto direto	40,21	1.468,80	0,17
	Preto ácido	59,34	995,74	0,17

Fonte: Autor (2021).

4.4.2 Aumento do número de estágios em série

Outra estratégia empregada para aumentar a produtividade de água permeada foi o incremento do número de estágios. Para tanto, propôs-se a inserção de uma terceira unidade e inicialmente avaliou-se o comportamento apenas com água. O experimento com três unidades em série e água teve como resultado vazão mássica igual a 61,88 g/h⁻¹, o que representou um aumento de 106% em relação ao experimento com unidade única e 40% em relação à série com duas unidades. Os resultados estão mostrados na Figura 23.

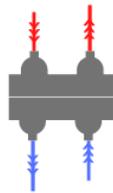
É possível notar que com a adição de mais uma unidade o valor de fluxo de permeado aumenta, diferente do observado para o incremento de uma para duas unidades. Este resultado é decorrente do fato que a unidade adicionada tem a área igual a da menor unidade, permitindo que a influência no cálculo do fluxo seja menor.

No entanto, o aumento do fluxo não representou melhora nos parâmetros energéticos comparando-se a unidade com 3 estágios e com 2. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da temperatura do permeado, que ao final da terceira unidade apresentou um valor cerca de 10°C acima do que a entrada na primeira unidade para a configuração com 3 estágios. Esta diferença foi de aproximadamente apenas 3°C para a configuração com 2 estágios. Esse

aumento da temperatura do permeado diminui o ΔT entre alimentação e permeado e diminuiu a eficiência do processo.

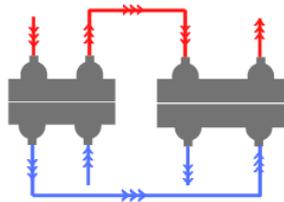
Figura 23 - Comparação entre os experimentos com uma, duas e três unidades utilizando água destilada como solução de alimentação.

Única



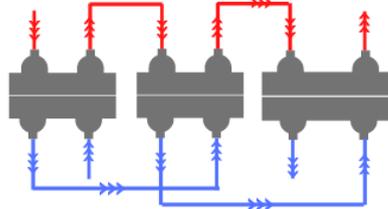
Fluxo: 21,67 kg/(m².h)
 Vazão mássica: 30,01g/h
 ET: 11,98%
 SEC: 4.937,16 kWh/m³
 GOR: 0,06

Série



Fluxo: 7,94 kg/(m².h)
 Vazão mássica: 44,19 g/h
 ET: 82,19%
 SEC: 717,71 kWh/m³
 GOR: 0,12

Série 3 unidades



Fluxo: 8,90 kg/(m².h)
 Vazão mássica: 61,88 g/h
 ET: 70,10%
 SEC: 842,96 kWh/m³
 GOR: 0,06

Fonte: Autor (2021).

Outro fator a se considerar é que a unidade grande foi posicionada depois das duas unidades pequenas e por isso o permeado já chegou 8°C mais quente na mesma. Uma unidade que já produz menos permeado que as outras, apresentar temperatura mais alta de permeado pode prejudicar ainda mais o seu rendimento. Por ser apenas três estágios, a diminuição da temperatura da alimentação ficou em média 1°C, o que não é suficiente para influenciar no fluxo de produto.

Alawad, Khalifa e Antar (2021) encontraram resultados semelhantes em seu trabalho utilizando lacuna de ar em série e provaram que com o aumento do número de estágios, que a

temperatura do permeado aumenta e a da alimentação diminui gradativamente até levar a um ΔT igual a zero. Essa mudança na temperatura se deve ao calor transferido da alimentação para permeado e pelas perdas de calor que ocorrem nos tubos e conexões entre os estágios. Na Figura 24 (a) estão mostrados os resultados obtidos pelos autores em relação à temperatura.

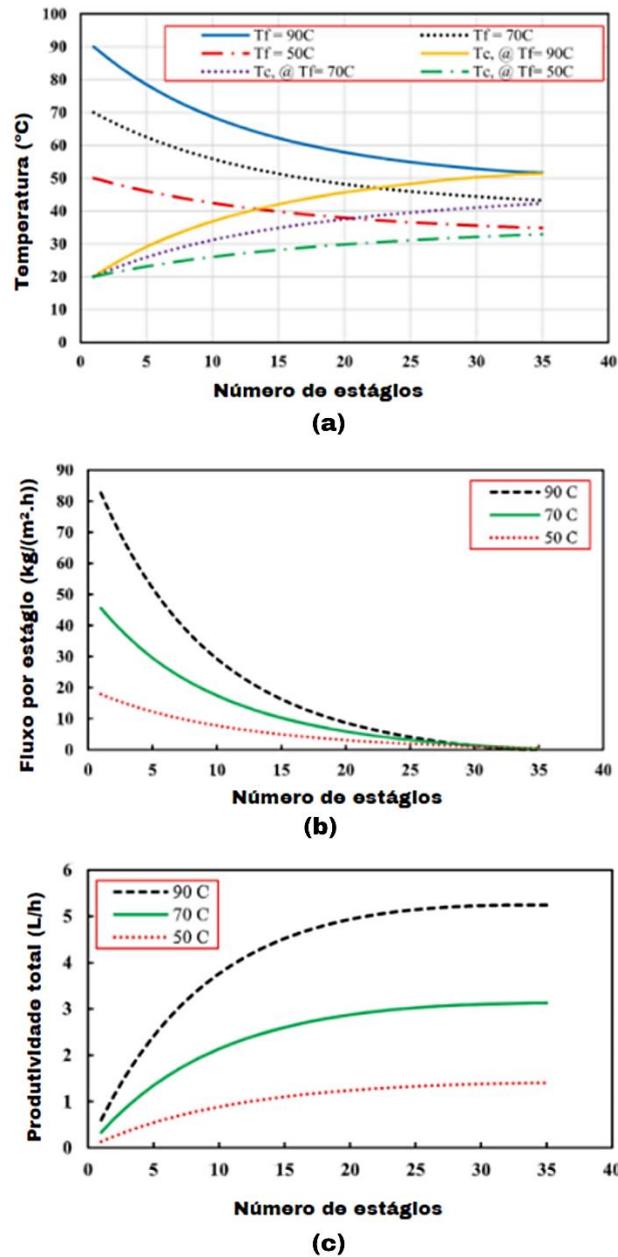
Como consequência do aumento da temperatura do permeado e da diminuição da temperatura da alimentação, a quantidade de fluxo produzida por cada estágio tende a diminuir, como foi estudado por Alawad; Khalifa; Antar (2021). O fluxo produzido diminui gradativamente até ser zero, como está mostrado na Figura 24 (b).

Embora o fluxo de permeado por cada estágio diminui, o valor da produtividade do sistema como um todo aumenta com a adição de novos estágios, conforme observado no experimento com água e relatado por Alawad, Khalifa e Antar (2021). Os autores provaram que a produtividade do sistema como um todo aumenta, não da forma que seria esperado se ignorasse os efeitos da temperatura, mas aumenta continuamente até atingir um valor que não aumenta mais, independente se adicionar mais estágios. Na Figura 24 (c) estão mostrados esses resultados.

Esse mesmo comportamento observado no experimento com água, se repetiu para os experimentos com corantes. Selecionou-se os corantes reativo e direto para avaliar a influência da adição de estágios na configuração em série. Esses corantes foram selecionados baseado nos resultados obtidos: como a adição de uma unidade diminui a eficiência térmica e aumenta o consumo térmico, foram selecionados aqueles corantes que apresentaram bons resultados quando utilizados em experimentos com duas unidades. Na Figura 25 estão mostrados os valores de vazão mássica e de entrada do permeado para a água e para as duas soluções de corantes em cada uma das três unidades. A temperatura de alimentação não apresentou variações significativas, por isso apenas a do permeado é apresentada.

Como pode ser observado na Figura 25 (a), a terceira unidade proporcionou aumento na vazão mássica de permeado para as três soluções, embora para a água esse valor foi bem maior que para os corantes. Com os dois corantes, preto reativo e preto direto, o aumento no produto com a adição da terceira unidade foi de 6% e 10% em relação aos valores com duas unidades. Assim como para a água, o valor da temperatura de entrada na terceira unidade foi mais alto que nas duas primeiras unidades e isso afetou o desempenho do processo. É possível observar também que nas condições operacionais utilizadas o fluxo para a água tende a aumentar mais com a adição de mais unidades, mas que para os corantes o valor de fluxo atingiu estabilidade já com a terceira unidade.

Figura 24 – Variações de (a) temperatura, (b) fluxo e (c) produtividade por estágio em série.



Fonte: Adaptado de Alawad; Khalifa; Antar (2021).

Outra informação importante está na Figura 25 (b), em que pode-se observar que a temperatura de entrada do permeado aumenta com o número de unidades, assim como foi indicado por Alawad; Khalifa; Antar (2021). A temperatura de saída da terceira unidade foi ainda mais alta que a temperatura de entrada para as três soluções, ou seja, se houvessem mais unidades os valores de aumento fluxo seriam ainda menores. Outro dado importante é que o aumento da temperatura é mais acentuado nas duas primeiras unidades, que são as duas

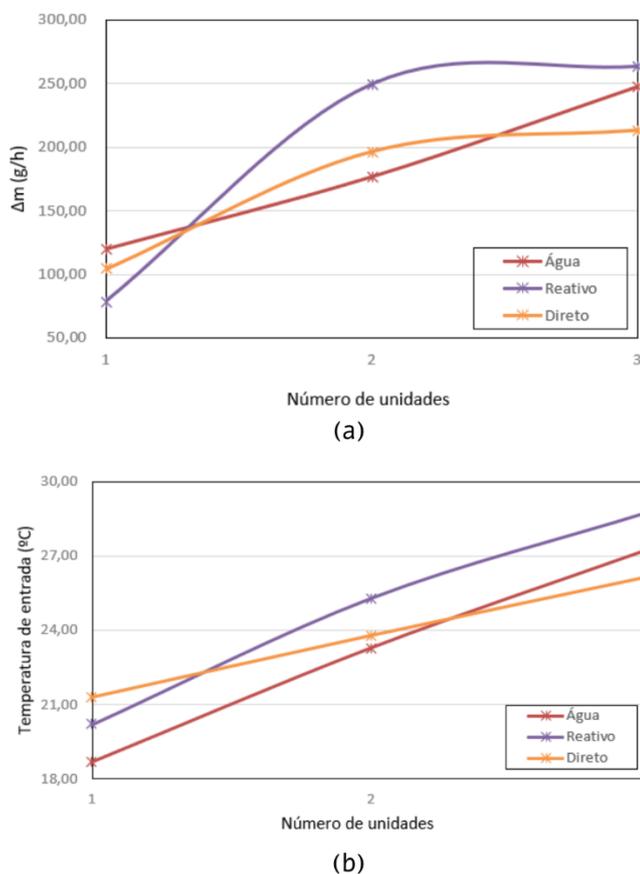
unidades pequenas e que produzem mais produto. Um maior de fluxo de vapor passa através das membranas dessas unidades e esquenta mais o permeado quando comparado com a terceira.

Observa-se que a adição de uma terceira unidade tem influência positiva para a produtividade do processo quando a alimentação é água. Mas comportamento diferente é observado com as soluções de corante. A curva apresentada na Figura 25(a) apresenta estabilização na vazão mássica de permeado ao inserir a terceira unidade no processo.

Sobre os valores energéticos, a adição de uma terceira unidade não representou melhora para a operação DMCD como aconteceu com a adição da segunda unidade para o corante reativo. Observou-se redução da ET, aumento da SEC e aumento do GOR para o corante reativo, que teve ET de 52,09%, SEC igual a 1134,76 kWh/m³ e GOR de 2,34 (com duas unidades era 57,98%, 1018,69 kWh/m³ e 2,18, respectivamente). Já com corante direto, observou-se melhora nos parâmetros energéticos, sendo ET igual a 59,79%, SEC 989,13 kWh/m³ e GOR de 3,37 (com duas unidades foi 38,47%, 1535,10 kWh/m³ e 1,87, respectivamente).

Em virtude dos resultados obtidos, e considerando os custos com a adição de uma terceira unidade (incluindo os com membranas), não é possível afirmar que a adição de mais estágios apresente incrementos para o processo de destilação por membranas aplicado a águas residuais têxteis. Porém, é importante ressaltar que estes resultados estão vinculados às condições operacionais empregadas e características construtivas das unidades. Portanto, ainda assim, a inserção da terceira unidade permite o aumento da produtividade, conforme observado na literatura com o emprego de outras soluções de alimentação.

Figura 25 – Variações de (a) vazão mássica e (b) temperatura de entrada do permeado para os experimentos em série com uma, duas e três unidades.



Fonte: Autor (2021).

4.4.3 Alteração de condição operacional

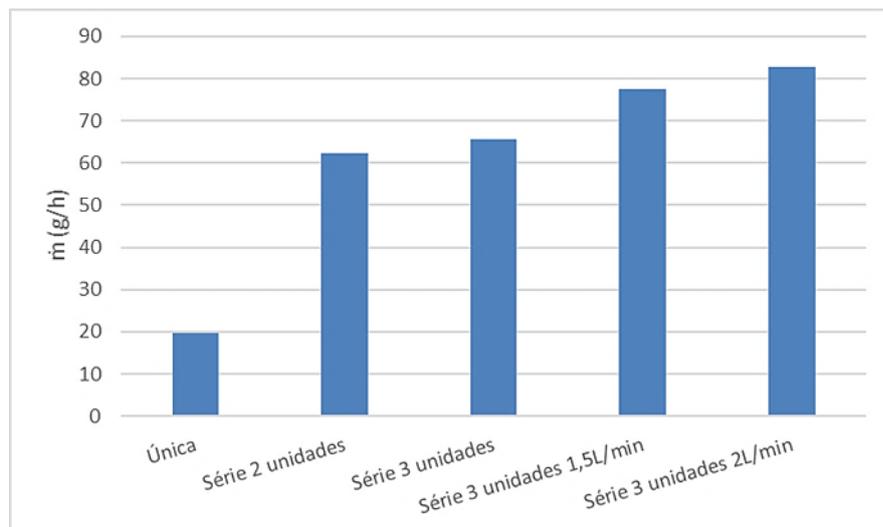
O maior problema encontrado nos experimentos utilizando três unidades foi o aumento excessivo da temperatura do permeado, o que diminuiu o gradiente de temperatura e consequentemente diminuiu a produtividade do processo. Uma forma de contornar essa situação é aumentando as vazões de alimentação e de permeado, pois maior vazão gera um fluxo maior de permeado em razão do aumento dos níveis de evaporação e de condensação nos dois lados da membrana (ALAWAD; KHALIFA, 2021; ZUO *et al.*, 2011). Silva (2019) demonstrou que a vazão de permeado tem grande influência na quantidade de produto gerado pelo processo DM, ficando atrás apenas da temperatura de alimentação. A autora concluiu também que a vazão de permeado influencia mais no processo que a vazão de alimentação.

Embora a temperatura de alimentação tenha maior efeito na quantidade de permeado gerado, nessa configuração em questão é inviável alterar essa variável, pois um acréscimo no valor da temperatura de alimentação irá aumentar ainda mais a temperatura do permeado, o que não é desejado. Devido a isso, foi alterada a vazão de permeado a fim de observar o efeito que essa variável causaria no processo.

Foram realizados dois experimentos utilizando solução de corante preto reativo, o que apresentou melhor resultado com três estágios. No primeiro experimento foi alterada a vazão de permeado até um valor igual à vazão de alimentação, 1,5 L/min, e no segundo experimento foram incrementadas simultaneamente as vazões de alimentação, 2,5 L/min, e de permeado, 2,0 L/min. Os valores de vazão mássica de permeado obtidos com essa proposta utilizando corante preto reativo estão indicados na Figura 26, comparando-se com as configurações anteriormente estudadas.

É possível observar que, como era esperado, ao aumentar a vazão do permeado a quantidade de produto aumentou. De fato, a taxa de condensação é maior, o que mantém a temperatura do permeado mais baixa. Dessa forma, é possível afirmar que a proposta de aumentar a vazão para melhorar o fluxo da DMCD-MS é eficaz.

Figura 26 - Resultados obtidos para a proposta de alteração de condições de vazões na unidade com três estágios, comparando-se com as anteriormente empregadas.



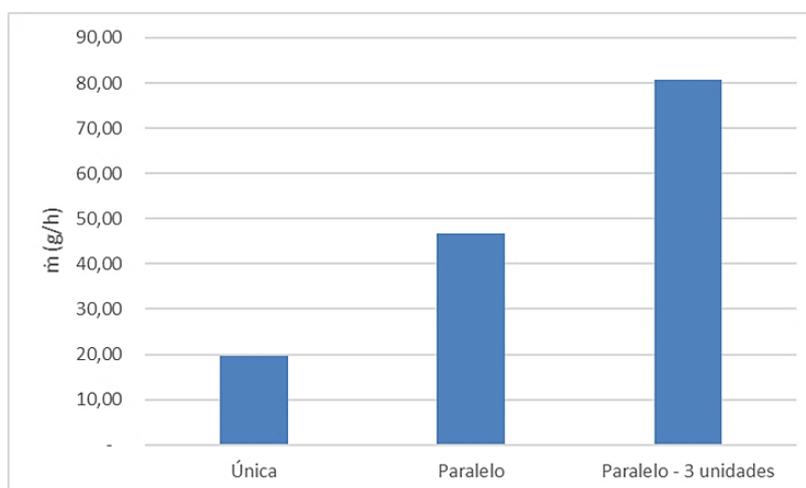
Fonte: Autor (2021).

4.4.4 Aumento do número de estágios em paralelo concorrente

Uma vez que a literatura apresenta resultados de que a configuração em paralelo é mais eficiente e este comportamento não foi observado neste trabalho, uma última proposta foi avaliada: o aumento do número de estágios em paralelo. De fato, os testes realizados na configuração em paralelo concorrente com duas unidades apresentaram bons resultados de fluxo de produto final e de parâmetros energéticos, porém os valores não foram melhores que aqueles obtidos com os experimentos em série. Os valores obtidos com os testes na unidade única, em paralelo concorrente com duas e três unidades para o corante reativo estão mostrados na Figura 27. As variáveis operacionais do processo seguiram os mesmos valores dos experimentos em paralelo com duas unidades.

O teste em paralelo concorrente com três unidades resultou em uma vazão mássica quatro vezes maior que o resultado obtido com uma unidade e quase duas vezes maior que o experimento com duas unidades. O valor obtido é melhor que o valor da configuração em série com três unidades para a mesma solução ($\dot{m}=80,67 \text{ g/h}^{-1}$ para paralelo e $\dot{m}=65,85 \text{ g/h}^{-1}$ para série). Esse resultado está de acordo com o que foi encontrado por Khalifa, Alawad e Antar (2017), que em seu trabalho utilizando DMLA a configuração em paralelo apresentou melhores resultados de fluxo quando comparada à configuração em série.

Figura 27 – Valores de vazão mássica para a solução de corante preto reativo para as configurações única, paralelo concorrente com duas unidades e paralelo concorrente com 3 unidades.



Fonte: Autor (2021).

Como foi dito anteriormente, a configuração em série ao adicionar mais uma unidade teve muita influência do aumento da temperatura do permeado, o que diminuiu o fluxo. Para paralelo não ocorre essa interferência, visto que cada unidade tem correntes de entrada individuais. Após análise dos resultados, pode-se concluir que a proposta de adicionar mais uma unidade em paralelo para aumentar o fluxo de produto se mostrou eficaz.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar configurações DMCD multiestágio aplicado ao tratamento e reuso de águas residuais têxteis e determinar o desempenho de cada configuração. Antes de aplicar a DMCD-MS para águas residuais, fez-se um estudo, com água, sobre os dois diferentes tamanhos de unidade usados e concluiu-se que a unidade pequena produz mais fluxo de membrana com uma área menor, levando a um gasto econômico menor que a unidade grande. Fez-se também um estudo com água para determinar a ordem das unidades em série e para verificar se a forma de entrada de fluxo (concorrente ou contracorrente) iria influenciar na quantidade final de produto para todas as configurações estudadas. Com o estudo sobre a diferença na ordem das unidades pode-se concluir que não há interferência dessa variável, pois os parâmetros operacionais não mudam o suficiente para influenciar o fluxo final. O estudo sobre as duas entradas de fluxo mostrou que apenas a configuração em paralelo apresentou valores diferentes para as duas formas, por isso apenas para essa configuração há testes com essas duas variáveis.

Após os estudos preliminares as três configurações DMCD-MS foram aplicadas para tratar soluções com quatro classes diferentes de corantes têxteis (preto reativo, preto disperso, preto direto e preto ácido). Foram então propostas quatro alternativas para aumentar o fluxo das operações DMCD-MS (testes com diferentes membranas, acréscimo de uma unidade nas configurações em série e em paralelo concorrente e alteração da variável operacional vazão na configuração em série com três unidades). Nos testes com diferentes membranas foram usadas as quatro classes de corantes e membranas de PVDF+PP, uma em cada unidade. Nessa proposta o aumento do fluxo foi significativo, pois as características melhores da membrana de PP alinhada com um menor valor da membrana de PVDF aumentaram a quantidade final de produto com um valor total de operação mais baixo.

Ao acrescentar uma terceira unidade na configuração em série, o valor final de produto teve um acréscimo muito inferior ao que era esperado. Isso ocorreu porque a temperatura do permeado sobe significativamente entre uma unidade e outra e isso diminui a força motriz da DMCD e afeta negativamente o fluxo de permeado. Devido a isso foi proposto modificar a vazão de entrada da alimentação e do permeado para contornar essa condição da temperatura.

Na modificação da vazão foram estudadas duas vazões mais altas para o permeado, pois trabalhos anteriores provaram que essa variável influencia de forma positiva no fluxo.

Foram estudadas as vazões de 1,5 L/min e 2,0 L/min. As duas modificações se mostraram eficientes e capazes para aumentar o fluxo final de permeado.

A última proposta de melhoria foi de adicionar mais uma unidade na configuração paralelo concorrente. Diferente de série, essa adição foi capaz de aumentar o fluxo de permeado consideravelmente e trouxe a conclusão de que para uma quantidade de unidades em que há maior modificação da temperatura, a configuração em paralelo se mostra mais eficaz.

Todas as configurações DMCD-MS estudadas se mostraram capazes de atender ao objetivo desse trabalho e tratar águas residuais têxteis com um aumento de fluxo final de produto. Considerando que há poucos estudos sobre o tema, faz-se necessário o aprofundamento no assunto. Assim, sugere-se temas para pesquisas futuras:

- a) Aplicar DM-MS utilizando efluentes têxteis na configuração DMV;
- b) Testar DMCD-MS com outras membranas, como PTFE;
- c) Realizar um estudo econômico da DMCD-MS, incluindo gastos de energia elétrica e custos operacionais;
- d) Aplicar DMCD-MS para efluentes têxteis reais;
- e) Fazer um estudo teórico das condições operacionais e número de estágios ideais para maximizar o fluxo em cada configuração DMCD-MS;
- f) Testar experimentalmente a DMCD-MS com mais de três unidades.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Perfil do setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 22 abr. 2020.
- ABU-ZEID, M. A. E. R. *et al.* A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. **Desalination**, v. 356, p. 1–14, 2015.
- ALAWAD, SUHAIB M.; KHALIFA, A. E. Performance and energy evaluation of compact multistage air gap membrane distillation system: An experimental investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 268, p. 118594, 2021.
- ALAWAD, SUHAIB M.; KHALIFA, A. E. Performance and Energy Evaluation of Compact Multistage Air Gap Membrane Distillation System: An Experimental Investigation. **Separation and Purification Technology**, p. 118594, 2021.
- ALAWAD, S. M.; KHALIFA, A. E.; ANTAR, M. A. Performance analysis of multistage water gap membrane distillation system with economic evaluation. **Applied Thermal Engineering**, v. 184, p. 116297, 2021.
- ALI, A. *et al.* Designing and optimization of continuous direct contact membrane distillation process. **Desalination**, v. 426, p. 97–107, 2018.
- ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, v. 287, p. 2–18, 2012.
- AN, A. K. *et al.* High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**, v. 103, p. 362–371, 2016.
- ANDRÉS-MAÑAS, J. A. *et al.* Assessment of a pilot system for seawater desalination based on vacuum multi-effect membrane distillation with enhanced heat recovery. **Desalination**, v. 443, p. 110–121, 2018.
- ASHOOR, B. B. *et al.* Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. **Desalination**, v. 398, p. 222–246, 2016.
- BĂLȚATU, M. S. *et al.* Preliminary Tests for Ti-Mo-Zr-Ta Alloys as Potential Biomaterials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 374, n. 1, 2018.
- 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.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - série p + l**. [s.l.: s.n.].
- BELTRAME, L. T. C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento.

Caracterização de Efluente têxtil e Proposta de Tratamento, p. 1–179, 2000.

BERG, G. B. VAN DEN; RÁCZ, I. G.; SMOLDERS, C. A. Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 47, n. 1–2, p. 25–51, 1989.

BIOPOL. **Potencial Zeta**. Disponível em: <http://www.biopol.ufpr.br/equipamentos/potencial-zeta-2/>. Acesso em: 22 set 2021.

BOUTIKOS, P. *et al.* A theoretical approach of a vacuum multi-effect membrane distillation system. **Desalination**, v. 422, p. 25–41, 2017.

BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 201–207, 2015.

CALABRO, V. *et al.* Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. **Desalination**, v. 78, n. 2, p. 257–277, 1990.

CALABRÒ, V.; DRIOLI, E.; MATERA, F. Membrane distillation in the textile wastewater treatment. **Desalination**, v. 83, n. 1–3, p. 209–224, 1991.

CHAVES, A. P.; FILHO, L. DE S. L.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios**. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

CHEN, Q. *et al.* Thermodynamic optimization of a vacuum multi-effect membrane distillation system for liquid desiccant regeneration. **Applied Energy**, v. 230, p. 960–973, 2018.

CHIDAMBARAM, T.; OREN, Y.; NOEL, M. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2015.
CHOLLOM, M. N. *et al.* The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. **Water SA**, v. 41, n. 3, p. 398–405, 2015.

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

COLOURISTS, S. OF D. AND; COLORISTS, A. A. OF T. C. AND. **Colour Index**. London, 1971.

COUTO, C. F. *et al.* Effect of humic acid concentration on pharmaceutically active compounds (PhACs) rejection by direct contact membrane distillation (DCMD). **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 920–928, 2019.

CRISCUOLI, A. *et al.* Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 5031–5037, 2008.

DOW, N. *et al.* Demonstration of membrane distillation on textile waste water assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 3, n. 3, p. 433–449, 2017.

DUDCHENKO, A. V.; BARTHOLOMEW, T. V.; MAUTER, M. S. Cost optimization of multi-stage gap membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 627, p. 119-228, 2021.

ELMARGHANY, M. R. *et al.* Thermal analysis evaluation of direct contact membrane distillation system. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 13, 2019.

ERYILDIZ, B. *et al.* Performance evaluation of boron removal from wastewater containing high boron content according to operating parameters by air gap membrane distillation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, 2021.

EYKENS, LIES *et al.* How to Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 35, p. 9333–9343, 2016.

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

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

FERREIRA, I. L. D. S. Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar. **Indo American Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 23, 2019.

GENG, H. *et al.* High water recovery of RO brine using multi-stage air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 355, p. 178–185, 2015.

GILRON, J.; SONG, L.; SIRKAR, K. K. Design for cascade of crossflow direct contact membrane distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2324–2334, 2007.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GONZÁLEZ-BRAVO, R. *et al.* Synthesis of Optimal Thermal Membrane Distillation Networks. **AIChE Journal**, v. 61, n. 2, p. 448–463, 2014.

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

GUILLEN-BURRIEZA, E. *et al.* Membrane structure and surface morphology impact on the wetting of MD membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 94–103, 2015.

HOLKAR, C. R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HUBADILLA, S. K. *et al.* Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 217, p. 71–84, 2019.

KALLA, S. Use of membrane distillation for oily wastewater treatment - A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

KHALIFA, ATIA E.; ALAWAD, S. M. Air gap and water gap multistage membrane distillation for water desalination. **Desalination**, v. 437, p. 175–183, 2018.

KHALIFA, ATIA E.; ALAWAD, S. M.; ANTAR, M. A. Parallel and series multistage air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 417, n. May, p. 69–76, 2017.

KHAYET, M.; MATSUURA, T. Chapter 1 - Introduction to Membrane Distillation. *In*: KHAYET, M.; MATSUURA, T. B. T.-M. D. (Eds.). . Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 1–16.

KIEFER, F.; SPINNLER, M.; SATTELMAYER, T. Multi-Effect Vacuum Membrane Distillation systems: Model derivation and calibration. **Desalination**, v. 438, p. 97–111, 2018.

KIM, H.-W. *et al.* Retardation of wetting for membrane distillation by adjusting major components of seawater. **Water Research**, v. 175, 2020.

KIM, SEUNGHWAN *et al.* Flux model for the membrane distillation process to treat wastewater: Effect of solids concentration. **Journal of Membrane Science**, v. 566, p. 396–405, 2018.

KIM, Y.-D.; THU, K.; CHOI, S.-H. Solar-assisted multi-stage vacuum membrane distillation system with heat recovery unit. **Desalination**, v. 367, p. 161–171, 2015.

KISS, A. A.; READI, O. M. K. An industrial perspective on membrane distillation processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 8, p. 2047–2055, 2018.

KUMBASAR, E. P. A.; KÖRLÜ, A. E. **Textile Wastewater Treatment**. [s.l: s.n.].

LAQBAQBI, M. *et al.* Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 815–825, 2019.

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

LEAPER, S. *et al.* Air-gap membrane distillation as a one-step process for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 1330–1340, 2019.

LEE, H. *et al.* Desalination with a Cascade of Cross-Flow Hollow Fiber Membrane Distillation Devices Integrated with a Heat Exchanger. **AIChE Journal**, v. 57, n. 7, p. 1780–1795, 2011.

LEE, J.-G. *et al.* Numerical study of a hybrid multi-stage vacuum membrane distillation and pressure-retarded osmosis system. **Desalination**, v. 363, p. 82–91, 2015.

LEE, J. G. *et al.* Total water production capacity inversion phenomenon in multi-stage direct contact membrane distillation: A theoretical study. **Journal of Membrane Science**, v. 544, p. 126–134, 2017.

LEE, J. G. *et al.* Dynamic solar-powered multi-stage direct contact membrane distillation system: Concept design, modeling and simulation. **Desalination**, v. 435, p. 278–292, 2018.

LEE, J. G. *et al.* Effect of seawater-coolant feed arrangement in a waste heat driven multi-stage vacuum membrane distillation system. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 12–20, 2019.

LEE, J. G. *et al.* A novel multi-stage direct contact membrane distillation module: Design, experimental and theoretical approaches. **Water Research**, v. 107, p. 47–56, 2016.

LEE, J. G.; ALSAADI, A. S.; GHAF FOUR, N. Multi-stage air gap membrane distillation reversal for hot impaired quality water treatment: Concept and simulation study. **Desalination**, v. 450, p. 1–11, 2019.

LEE, J. G.; KIM, W. S. Numerical study on multi-stage vacuum membrane distillation with economic evaluation. **Desalination**, v. 339, n. 1, p. 54–67, 2014.

LEE, W. J. *et al.* Fouling mitigation in forward osmosis and membrane distillation for desalination. **Desalination**, v. 480, 2020.

LI, F. *et al.* Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 83–91, 2018.

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

LIU, L. *et al.* Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, n. 22, 2021.

LU, Y.; CHEN, J. Optimal Design of Multistage Membrane Distillation Systems for Water Purification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7345–7354, 2011.

MADALOSSO, H. B. **Modification of commercial polymeric membranes via electrospraying for membrane distillation applications aiming to water recovery from textile wastewater.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

MADALOSSO, H. B. *et al.* Modeling and experimental validation of direct contact membrane distillation applied to synthetic dye solutions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 909–922, 2021.

MANNELLA, G. A.; CARRUBBA, V. LA; BRUCATO, V. Characterization of hydrophobic polymeric membranes for membrane distillation process. **International Journal of Material Forming**, v. 3, p. 563–566, 2010.

MARROT, B. *et al.* Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review. **Environmental Progress**, v. 23, n. 1, p. 59–68, 2004.

MARTÍNEZ, L. Comparison of membrane distillation performance using different feeds. **Desalination**, v. 168, n. 1–3, p. 359–365, 2004.

MENG, S.; BU, J.; LIN, C. Experiment of subcritical water (Fenton) oxidation treatment of methyl vanillin wastewater. **Journal of the Indian Chemical Society**, 2021.

MERCK Brazil. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>. Acesso em: 05 abr. 2021.

MOHAMED, E. S. *et al.* Experimental evaluation of the performance and energy efficiency of a Vacuum Multi-Effect Membrane Distillation system. **Desalination**, v. 408, p. 70–80, 2017.

MOKHTAR, N. M. *et al.* Physicochemical study of polyvinylidene fluoride-Cloisite15A® composite membranes for membrane distillation application. **RSC Advances**, v. 4, n. 108, p. 63367–63379, 2014.

MOKHTAR, N. M. *et al.* Performance evaluation of novel PVDF-Cloisite 15A hollow fiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation. **RSC Advances**, v. 5, n. 48, p. 38011–38020, 2015.

MOKHTAR, N. M. *et al.* The potential of direct contact membrane distillation for industrial textile wastewater treatment using PVDF-Cloisite 15A nanocomposite membrane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 284–293, 2016.

MORAES, C. M.; RAVAGNANI, S. P.; BITTENCOURT, E. Corantes reativos em tecido de algodão. **Química Têxtil**, p. 49, 2010.

NAIDU, G. *et al.* Application of vacuum membrane distillation for small scale drinking water production. **Desalination**, v. 354, p. 53–61, 2014.

NING, X. A. *et al.* Fate of volatile aromatic hydrocarbons in the wastewater from six textile dyeing wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 136, p. 50–55, 2015.

O'NEILL, C. *et al.* Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, 1999.

OKABE, K. Experimental simulation of membrane module performance in direct contact membrane distillation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 172, 2021.

OZDEMIR, S. *et al.* Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 135–143, 2013.

PANGARKAR, B. L.; DESHMUKH, S. K. Theoretical and experimental analysis of multi-effect air gap membrane distillation process (ME-AGMD). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 2127–2135, 2015.

PATEL, H.; VASHI, R. T. **Characterization and treatment of textile wastewater**. [s.l.: s.n.].

PERFILOV, V.; ALI, A.; FILA, V. A general predictive model for direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 445, n. March, p. 181–196, 2018.

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

RAMLOW, H. Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

[a] RAMLOW, H. *et al.* Dye synthetic solution treatment by direct contact membrane distillation using commercial membranes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 3330, 2019.

[b] RAMLOW, H. *et al.* Ceramic membranes applied to membrane distillation: A comprehensive review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 6, p. 2161–2172, 2019.

[c] RAMLOW, H. *et al.* PVDF aplicada à recuperação de água do efluente do tingimento têxtil contendo corante disperso no processo de destilação por membrana. p. 1643–1647, 2019.

RAMLOW, H. *et al.* Influence of dye class on the comparison of direct contact and vacuum membrane distillation applied to remediation of dyeing wastewater. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 54, n. 13, p. 1337–1347, 2019.

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

REHM, B. *et al.* CHAPTER TWO - Situational Problems in MPD. *In*: REHM, B. *et al.* (Eds.). . [s.l.] Gulf Publishing Company, 2008. p. 39–80.

REZAEI, M.; WARSINGER, DAVID M; *et al.* Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. **Water Research**, v. 139, p. 329–352, 2018.

SALEM, M. S. *et al.* 3-D numerical investigation on commercial PTFE membranes for membrane distillation: Effect of inlet conditions on heat and mass transfer. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 13, 2019.

SILVA, R. S. Condições ótimas para tratamento de efluente têxtil usando destilação por membrana por contato direto. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

SILVA, R. S. *et al.* 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**, v. 230, n. May 2019, p. 115892, 2020.

SPARENBERG, M.-C. *et al.* Experimental mass transfer comparison between vacuum and direct contact membrane distillation for the concentration of carbonate solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 275, n. April, 2021.

TIJING, L. D. *et al.* Fouling and its control in membrane distillation-A review. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 215–244, 2015.

TOLENTINO FILHO, C. M. Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

TWIBI, M. F. *et al.* Hydrophobic mullite ceramic hollow fibre membrane (Hy-MHFM) for seawater desalination via direct contact membrane distillation (DCMD). **Journal of the European Ceramic Society**, 2021.

VINOTH KUMAR, R. *et al.* Advanced oxidation technologies combined with direct contact membrane distillation for treatment of secondary municipal wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 111–123, 2020.

VISHNU, G.; PALANISAMY, S.; JOSEPH, K. Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 10, p. 1081–1089, 2008.

WANG, P.; CHUNG, T. S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 39–56, 2015.

XING, Y. *et al.* Performance study of a pilot-scale multi-effect vacuum membrane distillation desalination plant. **Desalination**, v. 403, p. 199–207, 2017.

ZAHEDI, G.; AMRAEI, S.; BIGLARI, M. Simulation and optimization of ethanol amine production plant. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1504–1511, 2009.

ZANELLA, G. *et al.* Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039–1043, 2010.

ZHANG, B. *et al.* Membrane fouling in microfiltration of alkali/surfactant/polymer flooding oilfield wastewater: Effect of interactions of key foulants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 20–30, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Numerical modeling and economic evaluation of two multi-effect vacuum membrane distillation (ME-VMD) processes. **Desalination**, v. 419, p. 39–48, 2017.

ZHAO, K. *et al.* Experimental study of the memsys vacuum-multi-effect-membrane-distillation (V-MEMD) module. **Desalination**, v. 323, p. 150–160, 2013.

ZHU, X. *et al.* Geothermal direct contact membrane distillation system for purifying brackish water. **Desalination**, v. 500, 2021.

ZUO, G. *et al.* Energy efficiency evaluation and economic analyses of direct contact membrane distillation system using Aspen Plus. **Desalination**, v. 283, p. 237–244, 2011.